

Multiferroische Schichtsysteme

Piezoelektrisch steuerbare Gitterverzerrungen in Lanthanmanganat-Dünnschichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Christian Thiele

aus Buxtehude

angefertigt im Institut für Metallische Werkstoffe

des Leibniz-Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

2006

1. Gutachter: Prof. L. Schultz
2. Gutachter: Prof. L. Eng
3. Gutachter: Prof. M. Fiebig

Eingereicht am: 25. Juli 2006

Tag der Verteidigung: 23. Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Dotierte Lanthanmanganate $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$	9
1.1 Kristallstruktur	9
1.2 Elektronische Struktur	11
1.3 Magnetische und elektrische Phasendiagramme	13
1.4 Einfluss von Dehnungen auf den Magnetismus	14
2 Dehnungsexperimente: Konzepte und Materialien	17
2.1 Konzepte	18
2.1.1 Dehnung von Manganatschichten	18
2.1.2 Zusätzlicher Feldeffekt	23
2.2 Piezoelektrische Materialien	25
2.2.1 Inverser piezoelektrischer Effekt	25
2.2.2 Bleizirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	27
2.2.3 Bleimagnesiumniobat-Bleititanat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$	29
2.2.4 Epitaxie mit ferromagnetischen Perowskiten	32
3 Herstellung dünner Schichten mit Laserdeposition	35
3.1 Depositionskammer mit off-axis - Geometrie	35
3.2 Targets	37
3.3 Substrate	38
3.4 Strukturierung mit Masken	39
4 Charakterisierungsmethoden	41
4.1 Schichtwachstum	41
4.2 Ansteuerung der piezoelektrischen Kristalle	43
4.3 Magnetisierung	45
4.4 Elektrischer Transport	46
4.5 Elektrische Polarisierung	51

5	Feldeffekt-Transistor mit $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$-Elektrode	53
5.1	Wachstum der Doppelschichten	53
5.1.1	Mikrostruktur und Epitaxie	55
5.1.2	Ferromagnetische Schicht: Sr, Ca und Ce - dotierte Lanthanmanganate	56
5.1.3	Ferroelektrische Schicht: $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	59
5.2	Transporteigenschaften im Schichtsystem	62
5.2.1	Feldeffekt-induzierte Transportänderungen in $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	62
5.2.2	Gitterdehnungsinduzierte Transportänderungen in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	67
5.3	Überlagerung von Feld- und Dehnungseffekt	73
5.3.1	Gewichtete Addition der Widerstandshysteresekurven	73
5.3.2	Ansatz zur quantitativen Separation der Effekte aus Hysteresekurven	73
5.3.3	Analyse der $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Hysteresekurven	75
5.3.4	$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$: elektronen- oder lochdotiert?	76
5.3.5	Anwendung auf temperaturabhängige Messungen	77
5.4	Fazit	80
6	Piezosubstrate mit magnetischer Schicht	81
6.1	Piezoelektrische Eigenschaften der Substrate	81
6.1.1	Gitterdehnung	81
6.1.2	Elektrische Eigenschaften	82
6.2	Abscheidung der magnetischen Schicht: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	83
6.2.1	Mikrostruktur und Epitaxie	83
6.2.2	Magnetische Messungen	85
6.3	Dehnungsabhängige Eigenschaften von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	88
6.3.1	Transporteigenschaften	88
6.3.2	Magnetische Ordnung	92
6.4	Vergleich mit weiteren Manganaten	97
6.5	Fazit	99
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	105
	Publikationsliste	117
	Danksagung	119

Einleitung

“This value is anomalously large. ... (It) indicates the importance of some physical effect, most likely related to the Jahn-Teller coupling.” [Millis 1998]. Diese Aussage machten Millis, Darling und Migliori, als sie 1998 den quantitativen Zusammenhang zwischen mechanischen Dehnungen und dem Magnetismus in Manganaten untersuchten. Ihre Verblüffung ist der erstaunlich großen Empfindlichkeit der magnetischen Übergangstemperatur gegenüber einer biaxialen Dehnung gewidmet, die sich nicht mit gängigen Erwartungen deckt.

Solche Manganate der Verbindung $(R,A)\text{MnO}_3$ (dabei ist $R = \text{La, Y, Bi}$ oder ein Seltenerdmetall und $A =$ ein nicht-dreiwertiges Dotierungselement), die Millis et al. untersuchten, sind von großem Interesse für die Forschung. So wurde 1993 von von Helmholt et al. ein besonders großer Magnetowiderstand (*colossal magnetoresistance*) in diesen Materialien entdeckt [von Helmholt 1993], der beispielsweise in Leseköpfen von magnetischen Datenspeichern genutzt werden könnte. Das Zusammenspiel mehrerer Freiheitsgrade der elektronischen Struktur und des Kristallgitters der Manganate führt zu einem reichhaltigen Phasendiagramm. Das bedeutet, dass ihre Eigenschaften in weiten Bereichen manipuliert werden können, um die Anpassung an spezielle technische Probleme zu gewährleisten. Eine weitere Besonderheit ist die starke Spinpolarisation ihrer Leitungselektronen (sofern diese vorhanden sind), die Anwendungen in der Spintronik ermöglicht. Insgesamt kann damit eine vielfältige Nutzung von Manganaten in der Mikroelektronik, bei magnetischen Datenspeichern oder in der Kommunikationstechnologie potenziell möglich sein.

Wie Millis et al. feststellten, birgt der mechanische Dehnungszustand der Manganate einen weiteren Freiheitsgrad, von dem ihre Eigenschaften empfindlich abhängen. Dehnungen treten typischerweise in weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ dünnen Schichten des Materials auf, die für Anwendungen in der Mikroelektronik wichtig sind. Solche Schichten wachsen durch das Herstellungsverfahren bedingt oft in einem verzerrten Zustand auf: Sie werden auf Einkristallsubstraten abgeschieden. Dabei können Gitterverzerrungen durch ein epitaktisches Wachstum auftreten. Eine häufig verwendete Abscheidemethode, mit der eine hohe kristalline Güte erreicht werden kann, ist die gepulste Laserdeposition [von Helmholt 1993]. Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit sind Schichten aus Lanthanmanganatverbindungen ($R = \text{La}$) mit etwa 30% Dotierung aus $A = \text{Sr, Ca}$ oder Ce . Ziel dieser Arbeit ist es, ihren Dehnungszustand kontrolliert zu manipulieren und seinen Einfluss auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.

Dazu werden 5–300 nm dünne Manganatschichten in einer Mehrlagenstruktur mit einer ferroelektrischen Schicht oder mit einem ferroelektrischen Substrat kombiniert. Die hier verwendeten Ferroelektrika weisen einen großen piezoelektrischen Effekt auf. Die mechanischen Dehnungen sollen in einem solchen Schichtsystem auf die Manganatschichten übertragen werden. So läßt sich über das Ansteuern der ferroelektrischen Komponente gezielt der Dehnungszustand der Manganatschicht einstellen. Erste Hinweise darauf wurden von Tabata und Kawai [Tabata 1997] und Dale et al. [Dale 2003] gefunden.

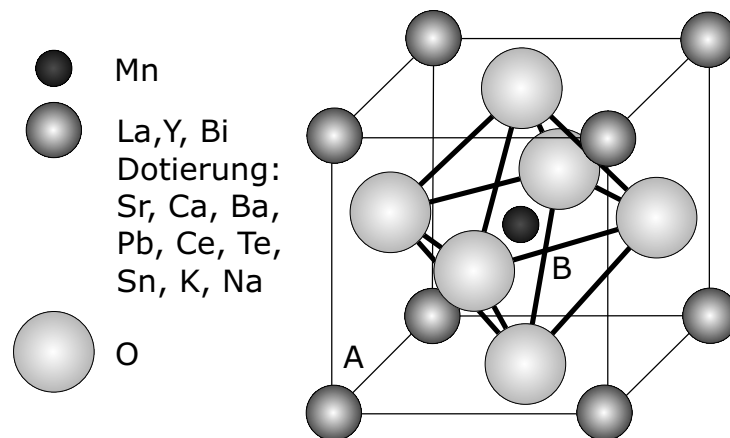
Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme werden als *multiferroische Heterostrukturen* aus ferromagnetischen und ferroelektrischen Schichten bezeichnet, deren Eigenschaften hauptsächlich durch mechanische Dehnungen gekoppelt sind.

In Kapitel 1 wird zunächst der physikalische Hintergrund der magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Manganate erklärt. Dies geschieht in Hinblick auf ihre Gitterstruktur, die in den Experimenten durch Dehnungen gestört werden soll. Im folgenden Kapitel 2 werden Vorarbeiten aus der Literatur und die experimentellen Konzepte zu den in dieser Arbeit durchgeführten Dehnungsexperimenten erläutert. Dies sind zum Einen Feldeffekt-Transistor-Strukturen, in denen ein Manganatkanal mit einer dünnen piezoelektrischen Gateschicht aus $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ kombiniert ist. Zum anderen werden epitaktische Manganatschichten auf piezoelektrischen Substraten des Typs $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ untersucht. Das zuletzt genannte System wurde in der vorliegenden Arbeit neu entwickelt und ermöglicht es gegenüber bisherigen Untersuchungen insbesondere, einen *homogenen* Dehnungszustand im Manganat einzustellen. Anschließend werden in Kapitel 3 und 4 die Methoden zur Herstellung der verwendeten Schichtsysteme und die Charakterisierungsmethoden erläutert. Von besonderer Bedeutung ist dabei die elektrische Ansteuerung der jeweiligen piezoelektrischen Komponente, mit der die Dehnungen erzeugt werden sollen. Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Ergebnissen aus Messungen an den Feldeffekt-Transistor-Strukturen mit Manganatkanälen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an die piezoelektrische Schicht entstehen charakteristische, hysteretische Widerstandsänderungen im Manganatkanal. Diese Widerstandsänderungen können teilweise der mechanischen Dehnung des Manganats zugeordnet werden. Zusätzlich wird die Leitfähigkeit des Kanals durch einen Feldeffekt beeinflusst, der von Dehnungseffekten separiert werden kann. Das Kapitel 6 beschäftigt sich mit den Ergebnissen von Dehnungsexperimenten an Manganatschichten auf piezoelektrischen Einkristallsubstraten. Die elektrische Leitfähigkeit und die Magnetisierung der Schichten ändert sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes an das Substrat. Durch eine Analyse des Dehnungsverhaltens des Substrats kann der Dehnungszustand der Schicht bestimmt und die Dehnungsabhängigkeit der Eigenschaften des Manganats quantifiziert werden. Mit den Ergebnissen wird ein verlässlicher Wert für die

Dehnungsempfindlichkeit des Modells von Millis et al. [Millis 1998] bestimmt. Schließlich werden die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 7 zusammenfassend diskutiert und es wird ein Ausblick auf die mögliche Nutzung der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse gegeben.

$$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$$

Diese beiden Konzepte bilden den wesentlichen physikalischen Hintergrund für die in dieser Arbeit untersuchten Effekte durch Dehnungen an Manganaten. In diesem Kapitel werden sie aufbauend auf den strukturellen Eigenschaften der Manganate erklärt.



1.1 Kristallstruktur

Manganate haben eine fast kubische Gitterstruktur (Abbildung 1.1). Diese Gitterstruktur ist nach dem Mineral CaTiO_3 *Perowskit* benannt. Im ideal kubischen Kristallgitter der

Perowskite mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 sitzen die größeren A-Ionen auf den Ecken und die B-Ionen in der Mitte der würfelförmigen Einheitszelle. Die Sauerstoffionen sind flächenzentriert auf den Seiten angeordnet. Dabei werden rhomboedrische, orthorhombische und andere Gitterverzerrungen durch Verkipfung und Dehnung der Sauerstoffoktaeder um die Mn-Ionen erzeugt. Diese Verformungen treten aus strukturellen Gründen auf, wenn die Ionenradien nicht zusammenpassen, oder aus elektronischen Gründen wegen des Jahn-Teller-Effekts der Mn^{3+} -Ionen. Die Ausgangsphase für Seltenerd-Manganate ist der antiferromagnetische Isolator LaMnO_3 . Dabei können alle Gitterplätze chemisch substituiert werden:

- La^{3+} kann durch Seltenerdelemente und Y, Bi, aber auch durch zweiwertige (Sr, Ca, Ba, Pb), vierwertige (Ce, Te, Sn) und einwertige (K, Na) Elemente ersetzt werden. Dabei fungieren nicht-dreiwertige Substituenten als Dotierung und erzeugen eine gemischte Valenz des Mn.
- Mn kann durch die meisten 3d- (wie z.B. Ti, Ga) und einige 4d- (wie z.B. Ru) Elemente teilweise ersetzt werden. Dabei wird in der Regel die ferromagnetische Ordnung unterdrückt.
- Der Sauerstoffanteil kann erhöht oder reduziert werden. Weil keine interstitiellen Gitterplätze vorhanden sind, bedeutet dies entweder Leerstellen auf den Metallplätzen oder Sauerstoffleerstellen.

Aus den Ionenradien einer allgemeinen ABO_3 -Struktur kann ein Toleranzfaktor t nach [Goldschmidt 1958] berechnet werden:

$$t := \frac{r(A) + r(O)}{\sqrt{2}[r(B) + r(O)]} . \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnet B den Gitterplatz im Sauerstoffoktaeder, A den außerhalb. $r(A)$ und $r(B)$ bezeichnen die mittleren Ionenradien auf den A- und B-Plätzen, $r(O)$ ist der Radius des O^{2-} -Ions. t gibt an, welche Ionen an welchen Plätzen in das perowskitische Manganatgitter passen. Für die ungestörte kubische Struktur erhält man $t = 1$, verzerrte perowskitartige Strukturen existieren im Bereich $0,89 < t < 1,02$. Für die meisten Manganate gilt $t < 1$. Dann treten Drehungen und Kippungen der Oktaeder auf und der Winkel Θ zwischen B–O–B (in Manganaten: Mn–O–Mn) von 180° im kubischen Gitter kann sich auf Werte unter 160° verkleinern.

1.2 Elektronische Struktur

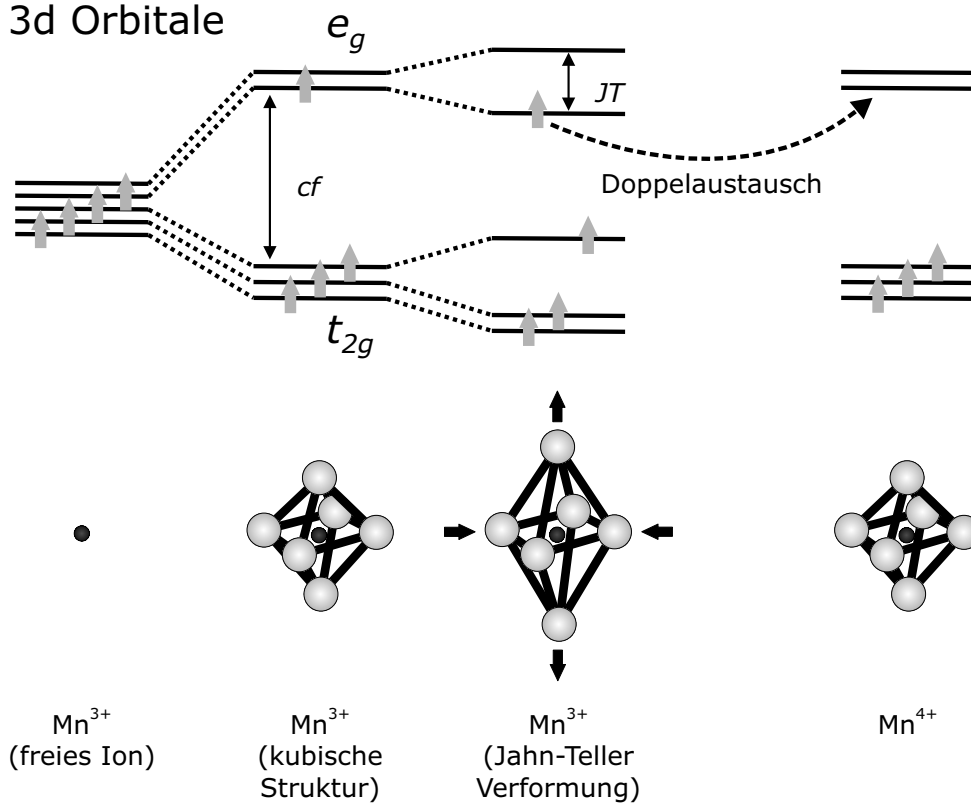


Abbildung 1.2: Schema der Kristallfeldaufspaltung der 3d-Zustände von $Mn^{3+/4+}$ -Ionen im kubischen Gitter. In tetragonaler Umgebung werden die Zustände zusätzlich durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten. Beim Doppelaustausch findet der Transfer eines $Mn-e_g$ -Elektrons über ein dazwischenliegendes $O-2p$ -Orbital statt: $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+} \rightarrow Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$.

Die elektronische Struktur der Manganate kann in einem Einzelelektronen-Termschema (Abbildung 1.2) vereinfacht dargestellt werden. Die Manganationen der Wertigkeiten Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} haben fünf, vier oder drei Elektronen im 3d Orbital. Nach den Hund'schen Regeln sind die Spins dieser Elektronen parallel zueinander ausgerichtet. Elektronen mit entgegengesetztem Spin haben infolge der Hund'schen Kopplungsenergie $U_H \approx 2$ eV ein besonders hohes Energieniveau [Coey 1999]. Durch das Kristallfeld des umgebenden Sauerstoffoktaeders werden die Mn-Zustände aufgespalten. Die drei niedrigen t_{2g} -Zustände haben eine um $\Delta_{cf} \approx 1,8$ eV niedrigere Energie als die zwei höheren e_g -Zustände. Dabei sind die drei t_{2g} -Zustände in Manganaten von lokalisierten Elektronen besetzt, die ein magnetisches Rumpfmoment von $3 \mu_B$ erzeugen. Die restlichen Elektronen auf dem

e_g -Niveau können delokalisiert sein. Bilden die Mn–O–Mn - Bindungen wie im kubischen Gitter einen Winkel von 180° , so ist eine Delokalisierung über die 2p-Orbitale des O besonders günstig. Durch ihre parallele Kopplung an die Mn - Rumpfmomente vermitteln bewegte Elektronen bei erhaltenem Spin eine ferromagnetische Austauschkopplung. Das Konzept des *Doppelaustauschs* in Manganaten wurde von Zener [Zener 1951, Zener 1951b] eingeführt. Dabei wird von einem *gleichzeitigen* Transfer zweier Elektronen ausgegangen: Eines vom Mn^{3+} zu einem benachbarten O-2p-Orbital und ein zweites von diesem O-2p-Orbital zu einem angrenzenden Mn^{4+} . Die Ausgangs- und Endzustände dieses Prozesses sind entartet, existieren daher gleichzeitig und koppeln die beiden Mn-Momente ferromagnetisch.

Halbklassisch betrachtet ist der Elektronentransport beim Doppelaustausch von dem Winkel Θ zwischen den magnetischen Momenten der Mn-Ionen abhängig. Die Austauschwahrscheinlichkeit ist proportional zu $|\cos(\Theta/2)|$ [Anderson 1955] und variiert damit zwischen 1 für $\Theta = 0$ und 0 für $\Theta = 180^\circ$. Dieser Zusammenhang bildet eine wesentliche Ursache des *colossal magnetoresistance* (CMR) Effekts, der in diesen durch Doppelaustausch gekoppelten Systemen gefunden wird [von Helmholt 1993]. Durch ein äußeres Magnetfeld von ausreichender Größe können die Rumpfmomente ausgerichtet werden, und der elektrische Widerstand sinkt stark ab.

Neben dem Doppelaustausch findet auch ein Superaustausch zwischen Mn- t_{2g} - und $-e_g$ -Orbitalen über O-2p-Orbitale statt [Goodenough 1955]. Die Superaustauschkopplung kann ferro- oder antiferromagnetisch sein, sein Charakter wird maßgeblich von der Orientierung der besetzten e_g -Orbitale bestimmt.

Der starke *Jahn-Teller-Effekt* von Mn^{3+} ist ein wichtiger mikroskopischer Mechanismus in der Physik der Manganate [Millis 1998b]. Durch ihn entsteht die starke Elektron-Gitter-Kopplung. Die Verformung der die Mn^{3+} -Ionen umgebenden Sauerstoffoktaeder spaltet die entarteten e_g -Zustände auf und reduziert die Energie des mit einem einzelnen Elektron besetzten e_g -Zustands. Die Gesamtenergie wird dabei auch erniedrigt. Die Aufspaltungsenergie beträgt etwa $\Delta_{JT} \approx 1\text{--}1,5$ eV [Dörr 2006b]. Bei einer Bewegung der e_g -Elektronen entstehen durch die Jahn-Teller-Verformungen Polaronen im Gitter, die durch die elastische Deformation des Gitters lokalisiert werden können.

Ein weiterer Mechanismus für die Elektron-Gitter-Kopplung hängt mit der Fehlpassung der substituierten Ionen im Perowskitgitter zusammen. Wie eingangs schon erwähnt, kann dadurch der Winkel Θ zwischen Mn–O–Mn von 180° auf bis zu 160° reduziert werden. Dies führt durch eine verringerte Überlappung der Orbitale zu einer abnehmenden Leitungsbandbreite W . Außerdem verändern sich die Bindungslängen durch veränderte Ionenradien, was ebenfalls W beeinflusst. In den meisten Manganaten ist $r(\text{A})$ zu klein und

damit der Toleranzfaktor $t < 1$. Mit zunehmendem A-Ionenradius $r(A)$ nimmt W dann durch den vergrößerten Bindungswinkel zu, aber bei ebenfalls vergrößerter Bindungslänge nimmt W ab [Radaelli 1997].

Die meisten bekannten Manganate haben eine mittlere Mn-Ladung zwischen +3 und +4, so wie auch die prototypische Verbindung $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ mit Löchern als Ladungsträgern. Wird LaMnO_3 mit einem vierwertigen Element dotiert, so ist es nominell elektrodottiert. Allerdings ist die tatsächliche Dotierung auch von der Sauerstoffstöchiometrie abhängig.

1.3 Magnetische und elektrische Phasendiagramme

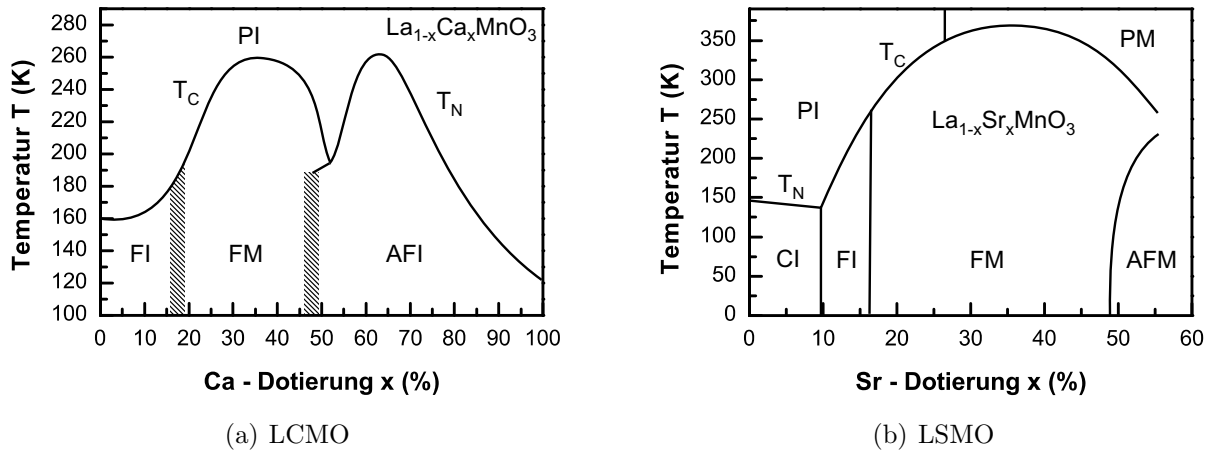


Abbildung 1.3: Phasendiagramme von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Dabei bedeuten: F – ferromagnetisch, AF – antiferromagnetisch, P – paramagnetisch, C – gekante magnetische Struktur, T_C – Curie-Temperatur, T_N – Néel-Temperatur, I – Isolator, M – Metall. Daten reproduziert aus [Schiffer 1995] (a) und [Tokura 1999, Urushibara 1995] (b).

Fast alle metallischen Manganate sind auch ferromagnetisch, weil der Elektronentransport den Doppelaustausch vermittelt. In Abbildung 1.3 sind die magnetischen und elektrischen Phasen der am häufigsten untersuchten Manganatverbindungen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in Abhängigkeit von der Dotierung x und der Temperatur T dargestellt. Ein typisches Kennzeichen der beiden Phasendiagramme ist das Auftreten einer metallischen ferromagnetischen Phase bei $x \approx 0,3$. Diese Phase ist im Sr-dotierten System ausgeprägter. Sie ist von allgemeinem Interesse für Anwendungen in der Spintronik, da die Ladungsträger hier stark spinpolarisiert sind.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ist mit einer Dotierung von $x = 0,1-0,5$ bei entsprechender Temperatur ferromagnetisch. In dieser Verbindung wird unter den Lanthanmanganaten die höchste ferromagnetische Ordnungstemperatur von $T_C = 370$ K gefunden. Hinsichtlich der technischen Nutzbarkeit der Verbindung in elektronischen Bauteilen ist diese Temperatur zwar über Raumtemperatur, aber trotzdem recht niedrig. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ hat ein ähnliches Phasendiagramm mit insgesamt niedrigeren magnetischen Ordnungstemperaturen. Im Gegensatz zu LSMO hat LCMO einen Metall-Isolator-Übergang bei T_C .

Neben den drei grundsätzlichen Zuständen *ferromagnetisch-metallisch*, *antiferromagnetisch-isolierend* und *paramagnetisch* gibt es auch Mischzustände der Phasen. Aktuelle theoretische Modelle deuten auf die Koexistenz zweier Phasen mit unterschiedlichen Elektronendichten oder unterschiedlichen strukturellen Verzerrungen hin [Dagotto 2001, Ahn 2004]. Dabei sind die Phasen mit verschiedenen elektronischen und magnetischen Eigenschaften räumlich voneinander getrennt, ohne daß chemische Inhomogenitäten vorliegen.

1.4 Einfluss von Dehnungen auf den Magnetismus

Dünne Schichten zeigen gegenüber den Volumeneigenschaften des Materials modifizierte magnetische Eigenschaften. Dies ist u.a. durch ihren veränderten Dehnungszustand und ihre endliche Dicke begründet. Dabei können die dünnen Schichten etwa durch Gitterfehlpasungen beim epitaktischen Wachstum biaxial in der Schichtebene (in-plane) verzerrt sein. Die Abhängigkeit der magnetischen Austauschkopplung und der elektronischen Leitungsbandbreite ist auf die Winkel und Längen der Mn–O–Mn - Bindungen im Kristallgitter zurückzuführen, wie weiter oben beschrieben. Für ein kubisches Gitter wird die von einer elastischen Verformung der Einheitszelle ausgehende Verschiebung der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_C [Millis 1998] beschrieben durch:

$$T_C = T_C^0 \left(1 + \alpha \varepsilon_B - \frac{\Lambda}{2} (\varepsilon^*)^2 \right). \quad (1.2)$$

Dabei ist $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ die Volumenkompression und $\varepsilon^* = 1/2(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})$ die isotropische biaxiale Verzerrung. ε_{xx} , ε_{yy} und ε_{zz} sind die Diagonalelemente des Dehnungstensors mit $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ bei isotropen in-plane Verzerrungen. Die Scherspannungen ε_{xy} usw. sind vernachlässigbar, sofern keine Biegung auftritt. α ist ein Volumenkoeffizient und Λ ein Wert für die Abhängigkeit der magnetischen Ordnung bezüglich biaxialer Dehnung:

$$\alpha = \frac{1}{T_C^0} \frac{dT_C}{d\varepsilon_B} \text{ und } \Lambda = -\frac{1}{T_C^0} \frac{d^2T_C}{d(\varepsilon^*)^2}. \quad (1.3)$$

Auf die Auswertung dieser Formel wird in Kapitel 6.3.2 ausführlich eingegangen.

In Manganaten kann die Magnetisierung außerdem durch ein dehnungsabhängiges Anisotropieverhalten beeinflusst werden [Suzuki 1997].

Doch zunächst wird im nachfolgenden Kapitel 2 beschrieben, wie Dehnungen in Manganatschichten eingebracht werden können.

2 Dehnungsexperimente an Manganatdünnschichten: Konzepte und Materialien

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit untersuchten multiferroischen Schichtsysteme zum Einbringen von Dehnungen in Manganatdünnschichten beschrieben. Vor dem Hintergrund des aktuellen Stands der Forschung werden die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an Feldeffekt-Transistor-Strukturen und mit magnetischen Dünnschichten auf piezoelektrischen Substraten motiviert.

Die untersuchten Schichtsysteme sind Heterostrukturen aus ferromagnetischen und piezo- bzw. ferroelektrischen Schichten und kombinieren so zwei *ferroische* Eigenschaften.

Der Begriff *ferroisch* (aus dem Lateinischen: *ferrum*, Eisen) wurde dabei Ende der sechziger Jahre von Aizu [Aizu 1969, Aizu 1970b] eingeführt und bezeichnet allgemein Materialien mit einer beliebigen spontanen langreichweitigen Ordnung in einem Kristall. Darunter versteht man Ferromagnetismus, Ferroelektrizität, Ferroelastizität und neuerdings Ferrotoroidizität [Aizu 1970, Fiebig 2005]. Diese Eigenschaften bedeuten, dass eine spontane Magnetisierung von einem äußeren magnetischen Feld, eine spontane elektrische Polarisation von einem äußeren elektrischen Feld, und eine spontane Verformung durch eine äußere Belastung neu eingestellt werden können. Aizu verallgemeinerte die Idee von der gleichzeitigen Existenz mehrerer langreichweitiger Ordnungen unterschiedlicher physikalischer Natur. Solche Materialien mit mehreren ferroischen Eigenschaften nennt man *multiferroisch*.

Ursprünglich fielen nur *einphasige multiferroische Stoffe* [Hill 2000] unter die Bezeichnung, wie z.B. Nickel-Iod-Borazit [Ascher 1966] oder TbMnO_3 [Kimura 2003], die aber nur recht kleine bzw. Tieftemperatur-Effekte zeigen. So zeigen Lottermoser et al., dass die ferromagnetische Ordnung in HoMnO_3 durch den magnetoelektrischen Effekt durch ein elektrisches Feld reversibel geschaltet werden kann [Lottermoser 2004]. Seit einigen Jahren wird auch der Begriff *multiferroische Heterostrukturen* häufig verwendet. Darunter versteht man Strukturen, in denen mehrere Materialien mit unterschiedlichen ferroischen Eigenschaften in verschiedenen Phasen nebeneinander vorliegen. Das können etwa makroskopische und mikroskopische Mehrlagenstrukturen [Tabata 1997], Säulenstrukturen [Zheng 2004] oder

Nanokomposite sein.

Solche multiferroischen Systeme bieten sich zur Anwendung für neue Technologien an. Die Möglichkeit, die elektrische *oder* die magnetische Polarisierung ansprechen zu können, bringt grundlegend einen weiteren Freiheitsgrad im Design technischer Bauelemente mit sich [Hill 2000, Spaldin 2005]. In Speicherelementen können Daten etwa ferroelektrisch *und* ferromagnetisch abgelegt werden. Es können neuartige Speichermedien entwickelt werden, in denen die Datenbits ferroelektrisch, also energiearm, geschrieben und dann später ferromagnetisch ausgelesen werden können. Durch die Ausbildung von remanenten Zuständen ist die Entwicklung von nichtflüchtigen, schnell arbeitenden Arbeitsspeichern mit wahlfreiem Zugriff (random access memory, RAM) möglich.

In dieser Arbeit sind die physikalischen Hintergründe der Kopplung in multiferroischen Lagenstrukturen von vorrangigem Interesse. In den untersuchten Schichtsystemen koppelt die ferroelektrische Schicht über *elastische Dehnungen* an die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Manganatschicht an. Der Einfluss von Dehnungen auf das ferromagnetische Manganat soll untersucht werden.

2.1 Konzepte

2.1.1 Dehnung von Manganatschichten

Mechanische Dehnungen können *statisch* oder *dynamisch* in dünne Schichten eingebracht werden.

Statisch In statischen Dehnungsexperimenten werden dünne Schichten auf einkristallinen Substraten mit unterschiedlicher Gitterfehlpassung abgeschieden. Durch ein epitaktisches Wachstum entstehen Schichten mit unterschiedlichen Dehnungszuständen. In Abbildung 2.1 sind zwei Beispiele für epitaktisch zug- und druckgespannte Schichten schematisch zu sehen: Ist der Gitterparameter der Schicht größer als der des Substrats, so wird ihr Gitter leicht gestaucht, hingegen bei einem kleineren Gitterparameter leicht aufgeweitet. Dabei findet die teilweise Anpassung der Gitter über Kristallbaufehler wie z.B. den Einbau von Versetzungen über mehrere Atomlagen statt. In dem Schema ist diese Anpassung vereinfacht innerhalb einer Atomlage dargestellt. Die möglichen Dehnungszustände sind dann von der Verfügbarkeit eines passenden Substratmaterials mit entsprechendem Gitterparameter abhängig. Möglichkeiten zur Feineinstellung der Spannung stellen das Wachstum von Supergittern [Lee 2005] oder der Einsatz von Pufferschichten unterschied-

licher Zusammensetzung [Terai 2004] dar. Die erreichbaren Spannungen der Schicht sind jedoch begrenzt. Zum einen ist ein epitaktisches Wachstum (mit Ausnahmen) nur bis zu einer Gitterfehlpassung bis etwa 5% möglich. Zum anderen relaxieren die Spannungen in der Schicht mit wachsender Schichtdicke. So lassen sich Dehnungszustände von bis zu 1–2% erreichen [Lee 2005, Haeni 2004, Locquet 1998, Nakamura 2005, Terai 2004, Lee 2000, Dale 2003]. Gitterstörungen, Leitfähigkeit, Magnetotransport, Magnetismus und optische Eigenschaften wurden damit bereits in Abhängigkeit vom Gitterparameter der Schicht untersucht [Kwon 1997, Rao 1999, Vengalis 2000, Paranjape 2003, Zhang 2003, Souza-Neto 2004, Ogimoto 2005, Xiong 2005]. Der Nachteil dieser Experimente ist jedoch, dass *verschiedene Dehnungszustände* auch immer *verschiedene Proben* bedeuten. In jeder Probe liegt generell eine andere *Mikrostruktur* vor. Insbesondere sind bei unterschiedlichen Gitterparametern der Substrate mit dem nominellen Dehnungszustand der Schicht auch stark variierende Mikrostrukturen wie etwa der Einbau von Versetzungen zum Abbau der epitaktischen Spannungen mit wachsender Schichtdicke zu erwarten. Ebenso kann die lokale chemische Zusammensetzung mit der Dehnung variieren. Dasselbe gilt, wenn der Dehnungszustand durch Auslagern bei erhöhter Temperatur verändert wird [Ju 1998]. Somit wird eine quantitative Analyse der dehnungsabhängigen physikalischen Eigenschaften erschwert.

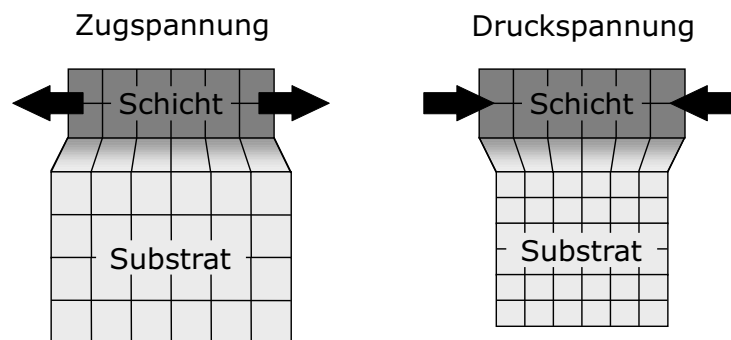


Abbildung 2.1: Dehnung einer dünnen Schicht durch Gitterfehlpassung zum Substrat beim epitaktischen Aufwachsen: Zugspannung, wenn der Gitterparameter des Schichtmaterials kleiner ist als der des Substrats (links); Druckspannung, wenn er größer ist.

Dynamisch Kompositstrukturen mit einer *piezoelektrischen Komponente* erlauben Experimente mit dynamischer Steuerung der Dehnung. Dabei wird der inverse piezoelektrische Effekt genutzt: Mit dem Anlegen einer elektrischen Spannung an die piezoelektrische Komponente kann der Gitterparameter der Struktur variiert werden. Die piezoelektrische Komponente kann dabei z.B. als dünne $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Schicht [Tabata 1997, Thiele 2005],

eine andere piezoelektrische Schicht [Tanaka 1999] oder in einer nanoskaligen Säulenstruktur [Zheng 2004, Li 2005] mit dem Manganat kombiniert werden. Diese Experimente sind prinzipiell auch mit elektrostriktiven oder magnetostriktiven Stoffen anstelle des piezoelektrischen Materials denkbar. Das Konzept der zwei kombinierten dünnen Schichten ist in Abbildung 2.2 verdeutlicht. Auf einem einkristallinen Substrat werden Manganatschicht und piezoelektrische Schicht übereinander abgeschieden. Ist die piezoelektrische Schicht über der (leitfähigen) Manganatschicht abgeschieden (linkes Bild), so ist ein besonders einfacher Aufbau möglich, weil diese gleichzeitig als untere Elektrode dienen kann. Als obere Elektrode ist dann nur noch eine nicht-epitaktisch gewachsene leitfähige Schicht notwendig. Diese Art von Struktur wird in dieser Arbeit in Kapitel 5 untersucht. In der anderen Schichtabfolge (rechtes Bild) ist ein leitfähiges Substrat zur elektrischen Kontaktierung der piezoelektrischen Schicht, wie z.B. Niob-dotiertes Strontiumtitanat, notwendig.

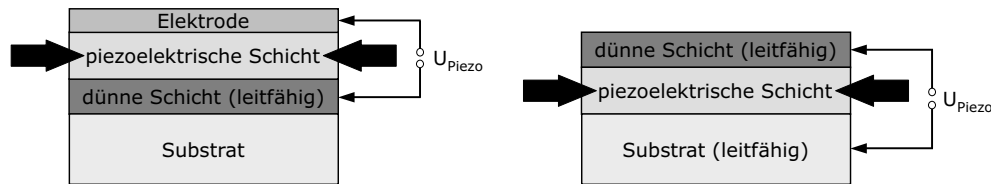


Abbildung 2.2: Möglichkeiten der Schichtabfolge in lagenartigen Kompositstrukturen mit piezoelektrischer Schicht zur Dehnung einer dünnen Schicht. Links ist die dünne Schicht unter der piezoelektrischen Schicht, rechts auf ihr abgeschieden. Es müssen entsprechende Elektrodenschichten und/oder leitfähige Substratmaterialien benutzt werden.

Solche Lagenstrukturen lassen infolge der Klemmung der dünnen Schichten an das feste Einkristallsubstrat jedoch nur sehr geringe mechanische Dehnungen zu [Thiele 2005]. Möglicherweise kann dieses Problem durch die Verwendung leicht dehnbarer oder biegsamer Materialien wie z.B. dünner Siliziumsubstrate gelöst werden. In den von Zheng und Mitarbeitern vorgestellten Säulenstrukturen kann dieser Nachteil offenbar auch umgangen werden, indem die effektive Dehnung vertikal erfolgt. Die Lagenstruktur mit einer piezoelektrischen Komponente ist prinzipiell dieselbe wie die eines Feldeffekt-Transistors (FET). Daher stellt sich die Frage, in welchem Maß Änderungen der Ladungsträgerdichte im Manganat hervorgerufen durch den Feldeffekt zusätzlich zu den Dehnungseffekten eine Rolle spielen [Tabata 1997, Mathews 1997]. In Abbildung 2.3 ist die Widerstandsänderung der Manganatschicht in einer Lagenstruktur von Tabata und Mitarbeitern zu sehen.

In anderen Arbeiten werden temperaturabhängige strukturelle Phasenübergänge einkristalliner ferroelektrischer Substrate zum mechanischen Dehnen von Manganatschichten verwendet [Lee 2000, Dale 2003]. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die Dehnungen oh-

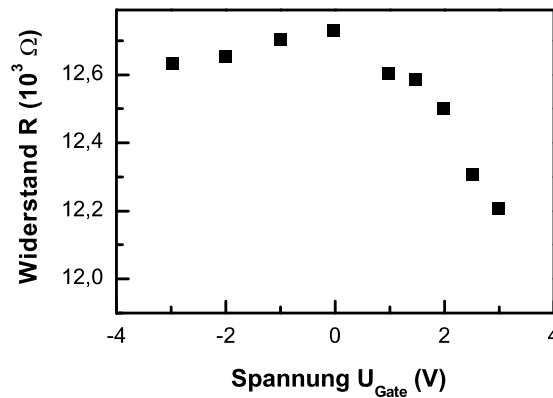


Abbildung 2.3: In einer FET-Struktur werden mechanische Dehnungen der piezoelektrischen Gateelektrode beim Anlegen eines elektrischen Feldes in ihren $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$ -Kanal übertragen und führen dort zu einer Widerstandsänderung (Daten reproduziert aus [Tabata 1997]). Die Schichtabfolge ist wie in Abbildung 2.2 links gezeigt.

ne Klemmungseffekte in die Schicht übertragen werden können. Dale et al. [Dale 2003] nutzen auch den inversen piezoelektrischen Effekt des Substratmaterials zum Dehnen der Schicht aus. Das Prinzip einkristalliner *piezoelektrischer Substrate* ist in Abbildung 2.4 dargestellt, hiermit können bei geeigneter Wahl des Substratmaterials in bestimmten Grenzen frei wählbare Dehnungszustände reversibel in der dünnen Schicht eingestellt werden. Es können so leitfähige oder mit einer epitaktisch gewachsenen Elektrodenschicht auch isolierende Schichten untersucht werden. In dieser Arbeit wird in Kapitel 6 ein System, wie es links in Abbildung 2.4 dargestellt ist, untersucht.

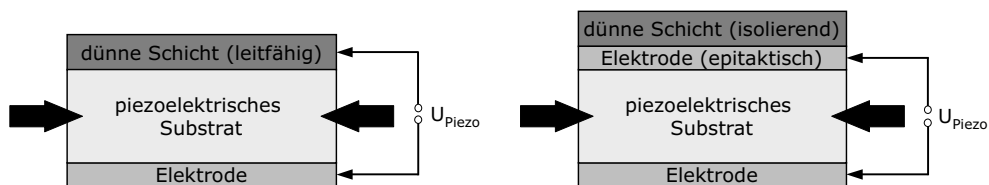


Abbildung 2.4: Piezoelektrische Substrate zur Dehnung dünner epitaktischer Schichten. Links eine Beispielstruktur mit elektrisch leitfähiger Schicht, die gleichzeitig eine Elektrode für die elektrische Ansteuerung des Substrats darstellt. Rechts eine Struktur mit einer epitaktisch gewachsenen leitfähigen Zwischenschicht als Elektrode für das Substrat, falls die dünne Schicht nicht leitfähig ist.

Die Wahl einkristalliner Substrate ermöglicht die Untersuchung epitaktisch gewachsener, einkristalliner Schichten. Gegenüber Keramiken haben piezoelektrische Einkristalle auch den Vorteil, dass eine geringe Hysterese der mechanischen Dehnung abhängig vom

elektrischen Feld erreichbar ist [Park 1997]. Die Auswahl der möglichen Materialien ist dann jedoch stark eingeschränkt. So ist das als Keramik weitverbreitete perowskitische piezoelektrische Bleizirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ nicht als makroskopischer Einkristall erhältlich. Die bisherigen Arbeiten von Dale und Mitarbeitern verwenden einkristalline Substrate aus Bariumtitanat (BaTiO_3 , BTO). Mit ihren Experimenten kann zwar die Idee prinzipiell realisiert werden, es wird aber deutlich, dass die BTO-Substrate einige unvorteilhafte Eigenschaften aufweisen: Zum einen ist die Kristallstruktur des ferroelektrischen BTOs bei Raumtemperatur tetragonal, aber bei den üblichen hohen Abscheidetemperaturen der Schichten kubisch. Dann können beim Abkühlen der Schichten in der Schichtebene Verzerrungen entstehen, die inhomogene Dehnungszustände in der Schicht erzeugen [Dale 2003]. Zum Anderen ist die elastische Reaktion der BTO-Substrate auf die angelegte elektrische Spannung nicht unmittelbar. Die veröffentlichten Daten zeigen ein mehrere Minuten und sogar Stunden andauerndes Relaxationsverhalten nach dem Abschalten der Spannung (Abbildung 2.5).

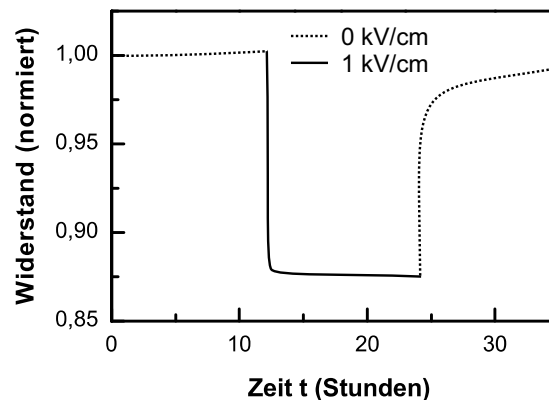


Abbildung 2.5: Mechanische Dehnungen des piezoelektrischen BaTiO_3 -Substrats beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden in die epitaktische $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ -Schicht übertragen und führen dort zu einer Widerstandsänderung (Daten reproduziert aus [Dale 2003]). Die Schichtabfolge ist wie in Abbildung 2.4 links gezeigt.

Eine ganz andere Methode zur Erzeugung von Dehnungen in dünnen Schichten stellen *Biegebalkenexperimente* dar. Solche Versuche wurden etwa an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ durchgeführt [Kundys 2004, Kundys 2004b]. Da das Konzept nicht zur Miniaturisierung mit möglichem Einsatz in elektronischen Bauteilen geeignet ist, soll in dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.1.2 Zusätzlicher Feldeffekt

In Schichtsystemen bestehend aus Manganatschicht und piezoelektrischer Schicht können neben Dehnungseffekten auch Feldeffekte auftreten. Wenn die dielektrische Schicht nicht nur piezoelektrisch, sondern wie $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ auch ferroelektrisch ist, treten dabei sogar remanente Zustände auf. Wird die ferroelektrische Schicht wie in Abbildung 2.6 durch eine Spannung U polarisiert, so ist durch ihre elektrische Polarisation P auch im Außenraum der Schicht ein elektrisches Feld vorhanden. Dieses Feld kann teilweise in die Manganatschicht eindringen. Sind die Ladungsträger Löcher, so ergibt sich folgender Effekt: Beim Anlegen einer negativen Spannung an die obere Elektrode wird die ferroelektrische Schicht auf der oberen Seite positiv geladen (linkes Bild). Dann ist sie an der unteren Seite an der Grenzfläche zum Manganatkanal negativ geladen. Diese negative Ladung zieht die positiven Ladungsträger, die Löcher an, was zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte führt. Dadurch sinkt der Widerstand im Kanal. Wird im Gegensatz dazu eine positive Spannung an die obere Elektrode angelegt (rechtes Bild), dann wird die Ladungsträgerdichte im Kanal entsprechend verringert und der Widerstand steigt an. Sind die Ladungsträger Elektronen, so hat der Feldeffekt ein entgegengesetztes Vorzeichen. Eine solche Struktur nennt man wegen der Möglichkeit der Widerstandsmodulation durch eine (Gate-) Spannung *Feldeffekt-Transistor* (FET).

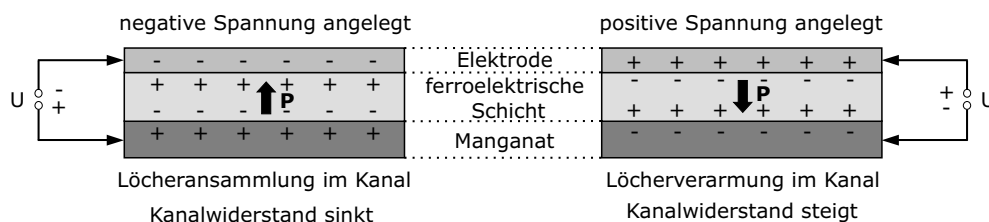


Abbildung 2.6: Feldeffekt: Das elektrische Feld einer ferroelektrischen Schicht dringt in den Manganatkanal ein und beeinflusst seine Ladungsträgerdichte.

Die Untersuchung von FET mit Kanälen, die korrelierten Elektronentransport zeigen, wie etwa die Manganate mit CMR-Effekt, ist besonders interessant, weil möglicherweise ihre Phasenübergänge beeinflusst werden können [Ahn 2003]. Solche FET-Strukturen mit ferroelektrischer $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Gatelektrode wurden mit Kanälen aus $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ [Zhao 2004], $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [Mathews 1997, Grishin 1999], $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ [Wu 2001], $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [Hong 2003], $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$ [Tabata 1997], $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ [Kanki 2003] untersucht. In den Arbeiten von Zhao et al. und Wu et al. liegt die Manganatschicht auf der ferroelektrischen Schicht, in allen anderen Arbeiten auf dem Substrat unter der ferroelektrischen Schicht (Abbildung 2.2 links). Dabei be-

richteten jedoch nur Tabata und Kawaii [Tabata 1997] von möglichen Widerstandsmodulationen durch piezoelektrische Dehnungen. Planare FET-Strukturen mit $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Kanal werden von Pallecchi et al. [Pallecchi 2003, Pallecchi 2004] untersucht. In Abbildung 2.7 ist die typische Widerstandshystereseschleife einer Feldeffekt-Transistor-Struktur mit Manganatkanal und $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Gate gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die Widerstandskurve in Bildteil (a) der Polarisationskurve des Gates (b) folgt.

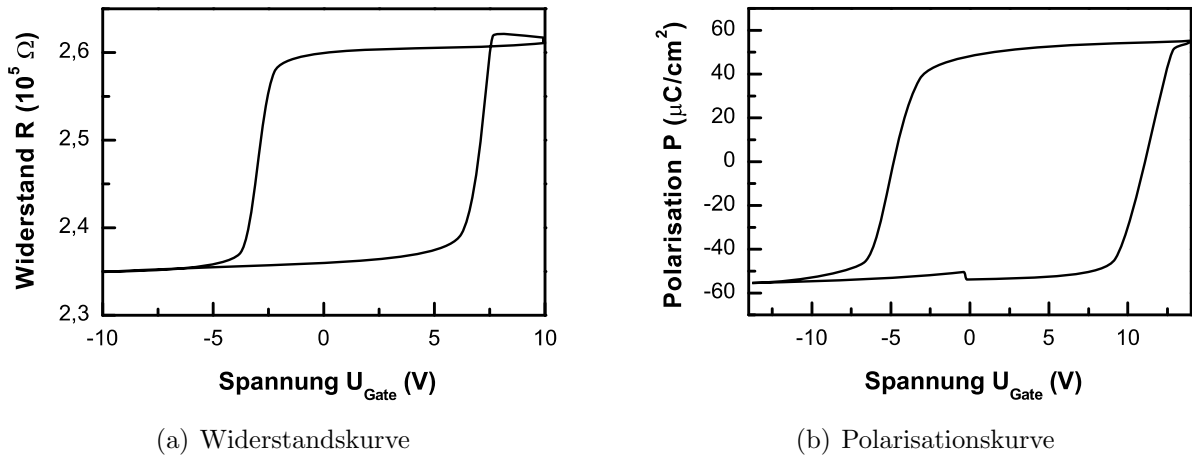


Abbildung 2.7: Beispiel einer Widerstandshysteresekurve (a) eines FETs mit 6 nm dickem $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ -Kanal ($x \approx 0,1$) und 300 nm dicker $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Gateschicht (Daten reproduziert aus [Kanki 2003]). In (b) ist die dazugehörige Polarisationskurve der Gateschicht gezeigt.

Die exakte Modellierung des Feldeffekts in dicken Kanalschichten ist bisher schwierig. So gehen Hong et al. [Hong 2003] davon aus, dass ein elektrisches Feld in Manganaten im metallischen Dotierungsbereich mit einer Löcherdichte von $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ innerhalb weniger Atomlagen durch Gegenladungen abgeschirmt wird. Daher werden Feldeffekt-Transistoren in der Regel mit dünnen Kanälen ausgestattet. Ist der Kanal wie in den unlängst untersuchten Strukturen mit $d = 6 \text{ nm}$ [Kanki 2003] oder $d = 4 \text{ nm}$ [Hong 2003] 10–20 Einheitszellen dick, so kann das Feld nur bis zu einer gewissen Eindringtiefe die Ladungsträgerkonzentration im Kanal beeinflussen. Dann setzt sich der Gesamtwiderstand des Kanals aus einer dünnen Schicht zusammen, deren Widerstand vom Feld beeinflusst wird, und einer Restdicke, die unbeeinflusst bleibt [Pallecchi 2004].

Die Größe der durch das elektrische Feld der Polarisation P hervorgerufenen Widerstandsänderung $\Delta R/R$ wurde von Kanki et al. [Kanki 2003] aus der Änderung der Anzahl n der Ladungsträger $\Delta n/n$ abgeschätzt. Dabei erhält man unter der Annahme konstanter Beweglichkeit der Ladungsträger (was für Manganate mit starker Lokalisierung der

Ladungsträger extrem vereinfacht ist) und gleichmäßiger Verteilung von Δn über die Kanalbreite d (e ist die Elementarladung):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta n}{n} \text{ mit } \Delta n = \frac{P}{e \cdot d}. \quad (2.1)$$

2.2 Piezoelektrische Materialien

2.2.1 Inverser piezoelektrischer Effekt

Isolierende Materialien, in denen bei mechanischer Deformation eine elektrische Polarisation entsteht, nennt man *piezoelektrisch*. Der Effekt tritt auf, wenn sich durch die Verformung die elektrischen Ladungszentren gegeneinander verschieben. Der piezoelektrische Effekt (oder Piezoeffekt) kann nur auftreten, wenn das Material eine polare Achse hat. Solche Achsen sind zwar rotationssymmetrisch, haben aber keine symmetrisch gleichwertige Achse in umgekehrter Richtung, der Kristall hat also kein Inversionszentrum. Diese Voraussetzung ist mit einer Ausnahme bei allen nicht-zentrosymmetrischen Punktgruppen zu finden. Beim *inversen piezoelektrischen Effekt* wird ein äußeres elektrisches Feld E durch eine Spannung U_{piezo} angelegt, so dass sich der Kristall mechanisch verformt. Die Längenänderung Δl in Feldrichtung z (Longitudinaleffekt) ist gegeben durch

$$\Delta l = d_{zz} U_{\text{piezo}}. \quad (2.2)$$

Dabei ist d_{ij} die piezoelektrische Konstante für die jeweilige Kristall- (j) und Feldrichtung (i). Der Transversaleffekt Δs in x -Richtung senkrecht dazu wird (in tetragonalen/orthorhombischen Kristallen) entsprechend beschrieben durch

$$\Delta s = d_{zx} U_{\text{piezo}}. \quad (2.3)$$

Bei diesen Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass die Richtung der Polarisation P im Kristall beim Anlegen eines Feldes E erhalten bleibt. Das bedeutet, dass der Kristall beim Anlegen eines Feldes in Richtung der Polarisation gedehnt wird und beim Anlegen eines Feldes in die Gegenrichtung gestaucht wird. Dies ist bei Verwendung kleiner Felder im sogenannten *Kleinsignalbereich* der Fall. Im *Großsignalbereich* wird durch das Anlegen eines hinreichend großen Feldes eine 180°-Drehung der Polarisation erreicht (im tetragonalen Kristall): Der Kristall wird *umgepolt*. Dann dehnt sich der Kristall wieder in Richtung des Feldes aus. Die meisten technischen Anwendungen nutzen nur den Kleinsignalbereich, weil die mechanische Belastung des Kristalls beim Umpolen zu einem schnellen Verschleiß

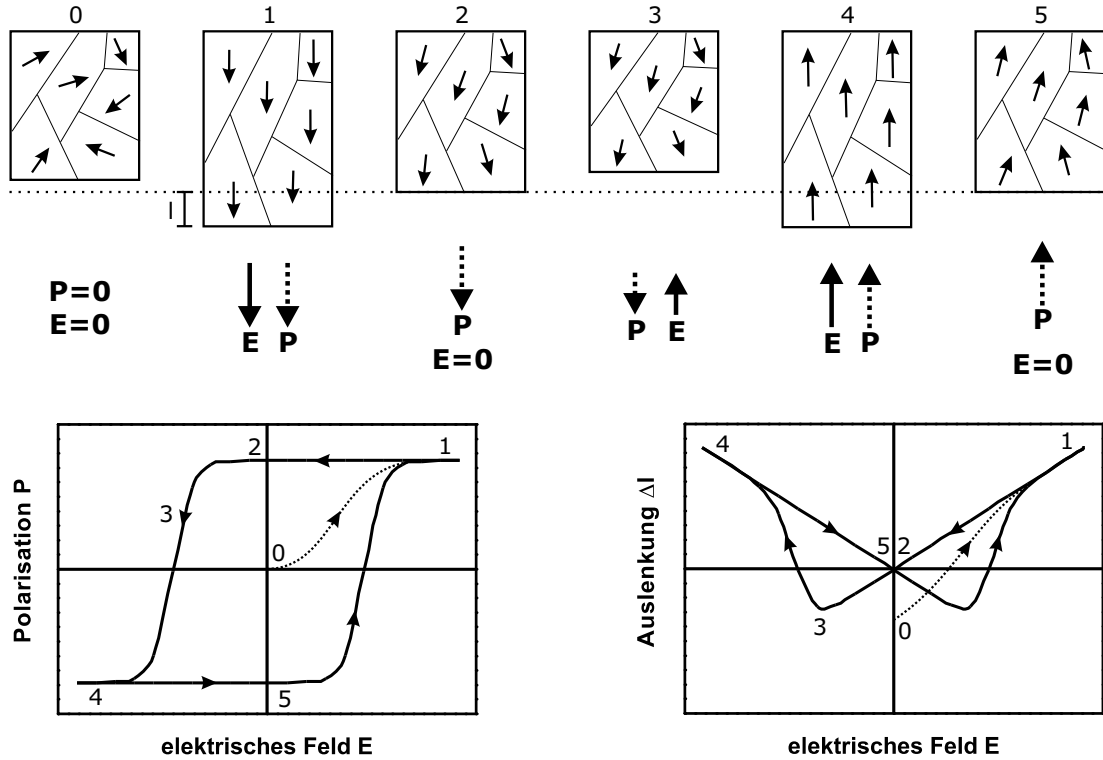


Abbildung 2.8: Polarisationsvorgang durch ein elektrisches Feld dargestellt an einer Domänenstruktur. Δl gibt die piezoelektrische Dehnung in Longitudinalrichtung an, die Dehnung in der Transversalrichtung Δs ist hier nicht dargestellt.

führt. Ein kompletter Polarisationsvorgang beim Durchlaufen des elektrischen Feldes ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Im Ursprungszustand ohne externes Feld E ist der Kristall nicht gepolt, seine ferroelektrischen Domänen haben unterschiedliche Polarisationsrichtungen und die Gesamtpolarisation P ist 0 (0). Wird ein Feld $E \neq 0$ angelegt, so richten sich die einzelnen Domänen danach aus und es entsteht eine Gesamtpolarisation $P \neq 0$ (1). Dabei wird der Kristall durch den inversen piezoelektrischen Effekt in Feldrichtung gedehnt. Die Ausdehnung gegenüber dem spannungslosen Zustand ist mit Δl gekennzeichnet. Die Neukurven von Polarisation und Dehnung sind in dem Diagramm gestrichelt eingezeichnet. Ist das Feld wieder 0, so bleibt im ferroelektrischen Kristall eine remanente Polarisation $+P_R$ bestehen (2). Im Falle des ersten Durchlaufs nach der Neukurve kann auch eine remanente piezoelektrische Ausdehnung bestehen. Beim Anlegen eines Feldes in Gegenrichtung wird der Kristall zunächst gestaucht, bis zu dem Punkt, an dem die Umklappprozesse der Domänen einsetzen (3). Nach der vollständigen Umpolung aller Domänen wird wieder eine Sättigung der Polarisation in Gegenrichtung erreicht (4). Der Kristall dehnt sich wieder in Feldrichtung aus. Ist danach wieder $E = 0$, so bleibt die remanente Polarisation $-P_R$ beste-

hen. So entsteht die typische rechteckige Hysteresekurve der Polarisierung und die typische schmetterlingsförmige Kurve der Dehnung.

Der inverse Piezoeffekt mit seiner linearen Feldabhängigkeit (ohne Umpolung) ist abzugrenzen gegenüber der stark nichtlinearen Elektrostriktion. In einem Isolator können sich die Ladungen allgemein auch ohne Vorhandensein einer polaren Achse beim Anlegen eines äußeren Feldes E verschieben und eine mechanische Deformation bewirken. Diese elektrostriktive Deformation ist jedoch näherungsweise $\propto E^2$, weil es ohne polare Achse keinen Unterschied zwischen den beiden Feldrichtungen gibt. Dann gibt es nur eine Dehnung, aber keine Stauchung des Kristalls in Feldrichtung. Der elektrostriktive Effekt ist vernachlässigbar klein gegenüber dem piezoelektrischen Effekt (sofern dieser nicht verschwindet) und kann nur oberhalb T_C getrennt von diesem beobachtet werden.

Für die Experimente an Feldeffekt-Transistor-Strukturen wie sie in Abbildung 2.2 links dargestellt sind, wird in dieser Arbeit Bleizirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ als dünne Schicht verwendet. Für die Experimente mit magnetischen Schichten auf piezoelektrischen Substraten, wie sie in Abbildung 2.4 links dargestellt sind, werden in dieser Arbeit Bleimagnesiumniobat-Bleititanat (PMN-PT) Einkristalle benutzt.

2.2.2 Bleizirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

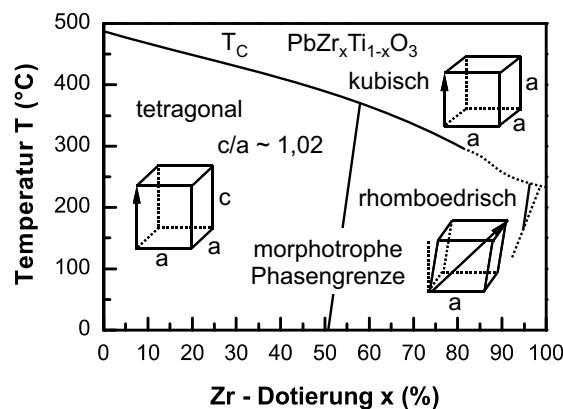


Abbildung 2.9: Phasendiagramm von $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ nach [Jaffe 1965].

Bleizirkonat-Titanat ist schon lange als piezoelektrisches Material bekannt [Jaffe 1965]. Es handelt sich um ein pseudobinäres Legierungssystem aus Bleizirkonat PbZrO_3 und Bleititanat PbTiO_3 mit der Formel $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Wie im Gleichgewichtsphasendiagramm in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, hat $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ eine Hochtemperaturphase mit kubischer Perowskitstruktur. Diese Struktur ist schon im Zusammenhang mit Manganaten, die diesel-

be Struktur haben, in Abschnitt 1.1 beschrieben worden. Bei $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ist der A-Platz mit den Pb^{2+} -Ionen belegt und der B-Platz mit den Ti^{4+} - bzw. Zr^{4+} -Ionen. Die O^{2-} -Ionen sind wie auch bei den Manganaten auf den Mitten der Seitenflächen angeordnet, bilden also einen O-Oktaeder, wie in Abbildung 2.10 zu sehen ist. In der Hochtemperaturphase ist PZT paraelektrisch. Unterhalb der Curie-Temperatur T_C bilden sich je nach chemischer Zusammensetzung zwei ferroelektrische Phasen. Die titanreiche Phase ist mit einem Verhältnis $c/a \approx 1,02$ tetragonal verzerrt, die zirkonreiche Phase ist rhomboedrisch verzerrt. Der Kippwinkel ist dabei $\alpha \approx 0,25^\circ$. Im Gegensatz zu der Hochtemperaturphase haben beide Tieftemperaturphasen kein Inversionszentrum und sind piezo- und ferroelektrisch. In der tetragonalen Phase ist der B-Platz ($\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$) entlang der c -Achse verschoben. Dort kann er je nach Polung zwei gleichwertige Positionen einnehmen. In der rhomboedrischen Phase ist der B-Platz entlang der raumdiagonalen (111)-Achse verschoben.

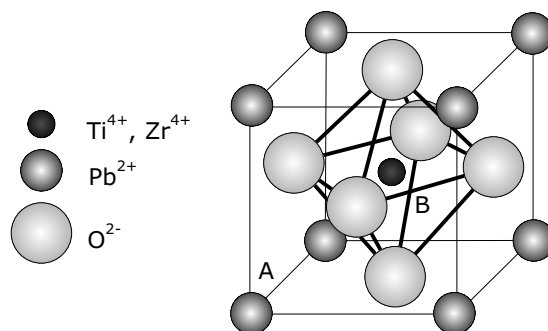


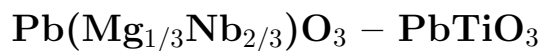
Abbildung 2.10: Besetzung der Gitterplätze in der kubischen Perowskitstruktur der PZT-Hochtemperaturphase.

Die beiden Tieftemperaturphasen sind durch eine kaum temperaturabhängige morphotrophe Phasengrenze bei $x \approx 52\%$ getrennt. In dieser Stöchiometrie $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) weist die Verbindung gute ferroelektrische Eigenschaften und die größte piezoelektrische Konstante auf. Dies wird auf feldinduzierte Phasenübergänge zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase, möglicherweise unter Bildung einer monoklinen Zwischenphase zurückgeführt [Noheda 2006]. Somit ist dieses Mischungsverhältnis von großer technischer Bedeutung und auch die in dieser Arbeit hergestellten dünnen $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Schichten besitzen diese Zusammensetzung. Der Gitterparameter von $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ist 4,128 bzw. 4,04 Å (in c - bzw. a -Richtung des tetragonalen Gitters). Damit ist er etwas größer als der der in dieser Arbeit untersuchten Manganatschichten, aber das Wachstum epitaktischer Schichtsysteme ist noch möglich (siehe auch Tabelle 2.1).

PZT wird für Aktuatoranwendungen üblicherweise in Form von polykristallinen, aus Pulver gepressten und zusammengesinterten Blöcken verwendet. Ebenso können dünne

polykristalline oder epitaktische Schichten mittels verschiedener physikalischer (gepulste Laserdeposition [Zhu 2005], Elektronenstrahlverdampfung [Mochizuki 1994], Ionenstrahlsputtern [Krupanidhi 1992]) oder chemischer [Dana 1991] Abscheidungsverfahren hergestellt werden. PZT ist in Form dünner epitaktischer Schichten, aber nicht in makroskopischer Größe als Einkristall erhältlich [Park 1997].

2.2.3 Bleimagnesiumniobat-Bleititanat



Bleimagnesiumniobat-Bleititanat ist ein Relaxor-basiertes Ferroelektrikum¹ mit extrem großen piezoelektrischen Konstanten. Im Gegensatz zu PZT wird es jedoch erst seit vergleichsweise kurzer Zeit detailliert untersucht. Die Verbindung ist eine feste Lösung aus $(1-x)$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ und x PbTiO_3 (PMN-PT). In dem Material sind piezoelektrische Dehnungen bis zu 0,5% möglich [Park 1997, Park 2002, Noheda 2002, Davis 2004, Xu 2003], durch einen feldinduzierten Phasenübergang zwischen rhomboedrischer und tetragonalen Phase sogar mehr als 1% [Park 1997, Park 2002, Davis 2004]. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Ähnlich wie $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ hat auch PMN-PT eine kubische Hochtemperaturphase und unterhalb T_C entweder eine tetragonale oder eine rhomboedrische Phase. Unlängst wurde im Bereich der morphotropen Phasengrenze zwischen der rhomboedrischen Phase mit niedrigem PbTiO_3 -Anteil x und der tetragonalen Phase noch eine monokline Zwischenphase gefunden [Noheda 2002, Kiat 2002], die möglicherweise von besonderer Bedeutung für den lokalen Piezoeffekt ist.

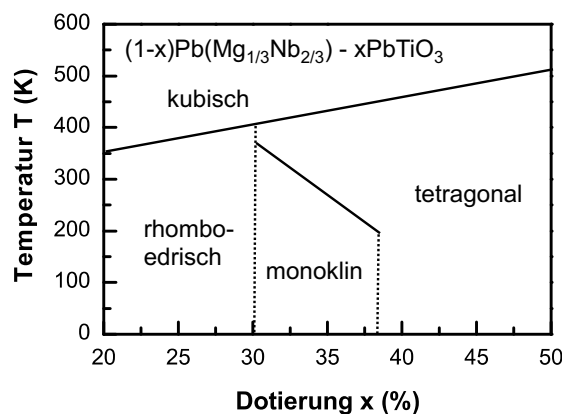


Abbildung 2.11: PMN-PT Phasendiagramm nach [Noheda 2002].

¹Relaxor-Ferroelektrika haben im Unterschied zu anderen Ferroelektrika u.a. keinen scharfen Phasenübergang in die ferroelektrisch geordnete Phase.

In der kubischen Phase hat PMN-PT wieder eine perowskitische Kristallstruktur der allgemeinen Formel $A(B'_x B''_{1-x})O_3$, die Verteilung der Atome ist anhand einer Gitterzelle in Abbildung 2.12 zu sehen. Die Pb^{2+} -Ionen sind wie beim PZT auf den A-Plätzen auf den Würfecken und der B-Platz ist mit Mg^{2+} , Nb^{5+} bzw. Ti^{4+} besetzt. Lokal ist das Gitter durch die unterschiedlich geladenen B-Ionen in PMN (Mg^{2+} und Nb^{5+}) verzerrt.

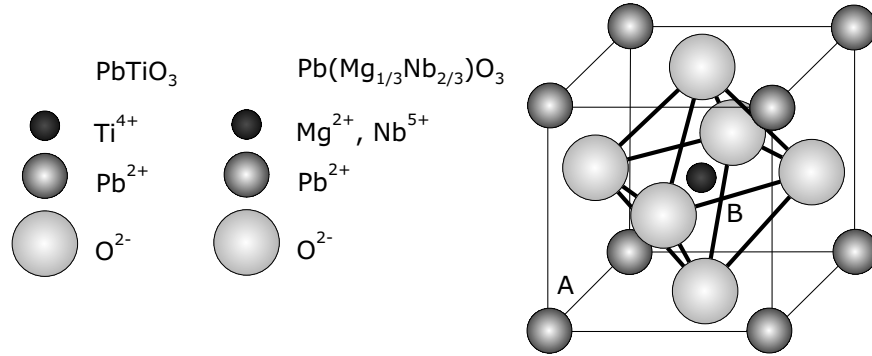


Abbildung 2.12: Besetzung der Gitterplätze in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ und $PbTiO_3$ in der kubischen Perowskitstruktur.

Im Dotierungsbereich $x \approx 0,25$ – $0,28$ ist die Gitterstruktur unterhalb $T_C \approx 360$ – 400 K rhomboedrisch, hat aber nur eine sehr kleine Abweichung von der kubischen Struktur [Noheda 2002, Xu 2003]. Der pseudokubische Gitterparameter der in dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzung mit $x = 0,28$ ist $a = 4,02$ Å bei einem rhomboedrischen Winkel von $\alpha = 89,9^\circ$ [Noheda 2002, Levin 2006]. Die Verbindungen dieses Dotierungsbereiches sind außerdem durch eine vernachlässigbare Kriechdehnung gekennzeichnet, so dass sie besonders interessant für Aktuatoranwendungen sind [Park 2002].

Die polare Achse dieser rhomboedrischen Struktur ist die Raumdiagonale, wie in Abbildung 2.13 dargestellt ist. Typischerweise zeigen solche in (001)-Richtung geschnittenen Kristalle eine sehr kleine Hysterese beim Anlegen eines Feldes in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, nachdem der Kristall in dieser Richtung gepolt wurde [Park 1997]. Begründet wird dies mit einer stabilen Domänenkonfiguration, bei der die Polarisierung einzelner Domänen $P_{Domäne}$ entlang der Raumdiagonalen gerichtet ist und nur die Gesamtpolarisation P_{gesamt} in $\langle 001 \rangle$ -Richtung zeigt. Durch den piezoelektrischen Effekt (Schritt A in Abbildung 2.13) dehnt sich die Zelle in Feldrichtung aus. Bei großen elektrischen Feldern E findet dann ein feldinduzierter Phasenübergang (möglicherweise über eine monokline Phase) in die tetragonale Phase statt (Schritt B).

Eine wichtige Voraussetzung zur Quantifizierung von Dehnungseffekten in einer Schicht, die auf einem piezoelektrischen Einkristall aufgewachsen ist, ist die Homogenität des in-plane Gitterparameters. Ferroelektrische Materialien haben generell ein nichtkubisches Git-

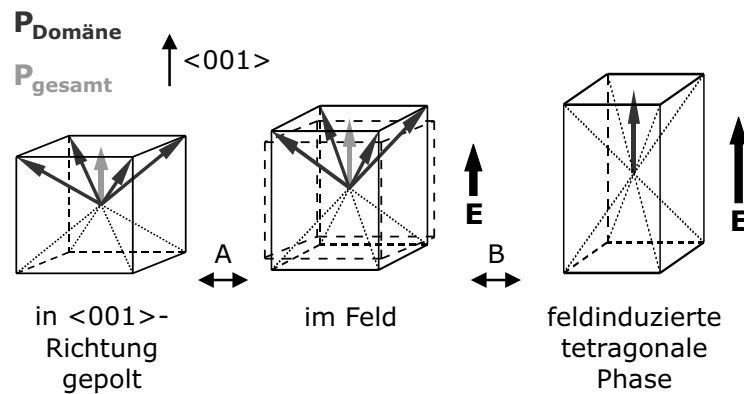


Abbildung 2.13: Domänenkonfiguration von gepolten (001)-orientierten rhomboedrischen PMN-PT - Kristallen im elektrischen Feld nach [Park 1997]. A – Piezoelektrizität, B – induzierter Phasenübergang.

ter, und zur Energieminimierung bilden sich Domänen mit unterschiedlicher Orientierung aus. Ein Vorteil rhomboedrischer Kristalle mit Polarisationsrichtung $\langle 001 \rangle$ ist ein konstanter Wert des in-plane Gitterparameters auf der (001)-Fläche. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass die lokale Polarisationsrichtung überall denselben Winkel mit der Oberfläche bildet, wie es in Abbildung 2.13 sichtbar ist. Lokal abweichende Dehnungszustände treten nur an den ferroelektrischen Domänenwänden auf, wo sich die Polarisationsrichtung ändert. In oxidischen Ferroelektrika sind die Domänenwände jedoch nur wenige Einheitszellen groß. Es ist dann an der PMN-PT(001) - Oberfläche über den Domänenwänden im rhomboedrischen Gitter zu erwarten, dass kleine Knicke entstehen. Deren Winkel sollte aber nur geringfügig von 180° abweichen, da der rhomboedrische Winkel fast 90° ist. Die Abweichungen von der kubischen Struktur sind beim $0,72 \text{ Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,28 \text{ PbTiO}_3$ hinreichend klein, dass sie vernachlässigt werden können und von einem wohldefinierten homogenen in-plane - Gitterparameter ausgegangen werden kann.

Eine Messung der piezoelektrischen Dehnung [Park 1997] zeigt, dass in PMN-PT - Einkristallen wesentlich höhere Dehnungen von bis zu 0,7% bei $E = 140 \text{ kV/cm}$ erzeugt werden können, als dies etwa mit Keramiken (PMN-PT, PZT) der Fall ist (Abbildung 2.14). Zum Einen ist die Durchschlagsfestigkeit von Keramiken kleiner, und zum Anderen sind auch die Steigungen ihrer Dehnungskurven kleiner. Noch größere piezoelektrische Dehnungen von 1,2% lassen sich mit $(1-x) \text{ Pb(Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{ PbTiO}_3$ (PZN-PT) erreichen. Allerdings sind die Dehnungskurven von PZN-Verbindungen im Gegensatz zu denen von PMN-PT stark hysteretisch und es entwickeln sich leichter Risse.

PMN-PT läßt sich durch Ziehen aus einem Flußmittel (PbO) als Einkristall herstellen [Park 1997].

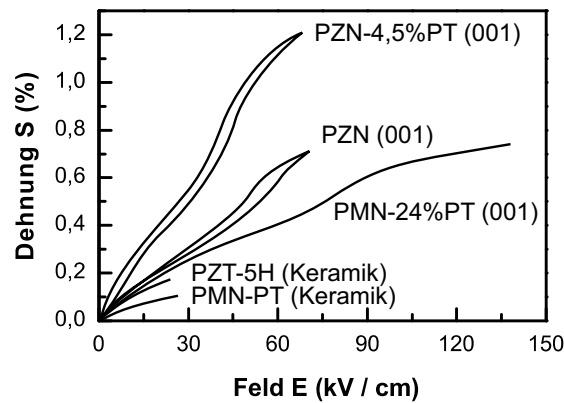


Abbildung 2.14: Piezoelektrisch erzeugte Dehnung verschiedener Keramiken und Einkristalle nach [Park 1997].

2.2.4 Epitaxie mit ferromagnetischen Perowskiten

Aufgrund der gleichen perowskitischen Gitterstruktur und der ähnlichen Gitterparameter lassen sich PZT und PMN-PT in epitaktischen Schichtsystemen mit den Manganatdünnschichten verbinden. In Tabelle 2.1 sind die Gitterparameter der in dieser Arbeit verwendeten Materialien aufgelistet. PZT hat einen nur geringfügig größeren a -Gitterparameter als SrTiO_3 -Einkristalle, auf denen die Manganate typischerweise abgeschieden werden. Der Gitterparameter von PMN-PT ist zwar relativ groß und führt zu 3–4% Fehlpassung, aber trotzdem ist epitaktisches Wachstum möglich, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird.

Im nächsten Kapitel 3 werden die Methoden zur epitaktischen Schichtabscheidung der hier vorgestellten Systeme erläutert.

Verbindung	Gitterparameter (Å)	Eigenschaft
Manganate		
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO)	3,871 ¹	ferromagnetisch
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LCMO)	3,881 ²	ferromagnetisch
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	3,867 ³	ferromagnetisch
Piezoschicht		
$\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (PZT)	4,04/4,128 (a/c) ⁴	ferroelektrisch, piezoelektrisch
Substrate		
SrTiO_3 (STO)	3,905 ⁴	diamagnetisch
LaAlO_3 (LAO)	3,788 ⁵	diamagnetisch
0,72 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0,28 PbTiO_3 (PMN-PT)	4,02 ⁶	ferroelektrisch, piezoelektrisch

Tabelle 2.1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Angaben der Gitterparameter aus: ¹[Wiedenhorst 1999], ²[Rao 1999], ³[Koo 1997], ⁴JCPDS-Datenbank, ⁵[Lu 2000b] und ⁶[Levin 2006].

3 Herstellung dünner Schichten mit Laserdeposition

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten dünnen Schichten werden mit gepulster Laserdeposition (pulsed laser deposition, PLD) in der sogenannten „off-axis“- Geometrie epitaktisch auf Einkristallsubstraten abgeschieden. Diese besondere Geometrie [Holzapfel 1992] erweist sich als günstig, um sehr glatte, dropletfreie und defektfreie Schichten abzuscheiden. In diesem Kapitel werden zunächst die Anlage zum Abscheideverfahren und die verwendeten Materialien erläutert. Zum Schluss wird das in dieser Arbeit genutzte Verfahren zur Strukturierung der Schichten dargestellt.

3.1 Depositionskammer mit off-axis - Geometrie

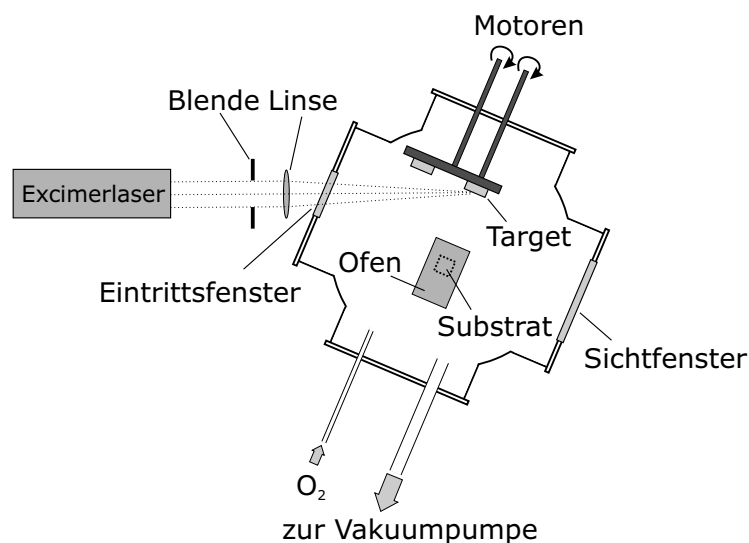


Abbildung 3.1: Vakuumpumpe zur Schichtabscheidung mit gepulster Laserdeposition.

Bei der gepulsten Laserdeposition wird das Targetmaterial durch einen Laserstrahl lokal so stark erhitzt, dass es abgetragen wird und eine Plasmakeule bildet. Die Plasmakeule aus den abgetragenen Ionen, Atomen und Molekülen breitet sich senkrecht zur Targetoberfläche aus. Aus dem knapp 10 000 K heißen Plasma [Auciello 1988] heraus wird dann eine

dünne Schicht auf ein Substrat abgeschieden. Zur Gewährleistung einer chemisch wohldefinierten Abscheidung findet das Verfahren in einer Vakuumkammer (siehe Abbildung 3.1) statt, der Laserstrahl eines KrF-Excimerlasers¹ (Wellenlänge $\lambda = 248$ nm) wird über ein Eintrittsfenster eingekoppelt. Der Basisdruck von $P_{Basis} = 10^{-2}$ – 10^{-3} mbar wird in der hier genutzten Vakuumkammer mit einer Drehschieberpumpe erzeugt, während der Deposition wird jedoch mit einem Gasdurchflussregler ein konstanter Sauerstoffhintergrunddruck von typischerweise $P_{O_2} = 0,5$ mbar eingestellt (Herstellungsparameter siehe Tabelle 3.1). Die Laserpulse mit einer Pulsdauer von $\tau = 20$ – 50 ns und einer Wiederholfrequenz $f = 1$ – 50 Hz haben eine integrale Energie von $E = 530$ mJ. Eine Blende deckt die intensitätsschwachen Randbereiche des gaussförmigen Strahlenergieprofils ab, um eine möglichst homogene Energiedichtevertelung zu erhalten. Die Blendenöffnung wird mit einer Sammellinse auf einer Fläche von etwa $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ auf der Targetoberfläche abgebildet. In der Kammer können bis zu sechs verschiedene Targets gleichzeitig auf einem Targetwechsler angebracht werden, so dass Schichten verschiedener Materialien *in-situ* aufeinander hergestellt werden können. Damit die Targets gleichmäßig abnutzen und der Entstehung von Droplets entgegenge wirkt wird, rotieren sie während der Deposition und werden gleichzeitig auf- und abbewegt (sog. „wobbling“), so dass effektiv die gesamte Fläche vom Laserstrahl abgerastert wird. Die Energie des Lasers wird vor der Schichtherstellung mit einem Energiemonitor in der Kammer kontrolliert, damit gleichbleibende Herstellungsbedingungen gewährleistet sind.

Die Plasmakeule trifft in off-axis - Geometrie auf das Substrat, das in einem röhrenförmigen Ofen auf einige hundert Grad Celsius erhitzt wird (siehe Tabelle 3.1). In dieser Geometrie (siehe Abbildung 3.2) wird das Substrat nicht wie sonst üblich mit seiner Oberflächennormalen in Richtung des Targets beschichtet, sondern senkrecht dazu. Somit ist die Oberflächennormale näherungsweise senkrecht zur Flugrichtung der ankommenden Targetpartikel. Bei einem entsprechenden Gashintergrunddruck wird hier erreicht, dass nur durch Diffusions- und Streuprozesse thermalisierte Partikel senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung auf die Substratoberfläche deponiert werden. Große Teilchencluster mit großem Impuls werden kaum gestreut und fliegen parallel zur Substratoberfläche vorbei. So wird ein nahezu defektfreies epitaktisches Wachstum von besonders glatten Schichten mit einer Rate von $R_{Dep} \approx 0,01$ nm/Puls erreicht. Bei dieser Rate werden etwa 40 Pulse für das Wachstum der Schicht um eine kubische Elementarzelle des Perowskitgitters benötigt. Ein homogenes Wachstum der Schichten auf der ganzen Substratoberfläche erreicht man durch gleichmäßige Rotation des Substrates um seine Normale während der Abscheidung.

Für nicht epitaktisch gewachsene Platinkontakte werden in dem off-axis Ofen mit einem

¹Lambda Physik LPX305i

speziellen Halter die Substrate „on-axis“, also mit ihrer Oberflächennormalen parallel zur Plasmakeule beschichtet. Dabei wird bei einer Energie von $E = 1000 \text{ mJ}$ pro Laserpuls eine Aufwachsrate von $R_{Dep} \approx 0,003 \text{ nm/Puls}$ erreicht.

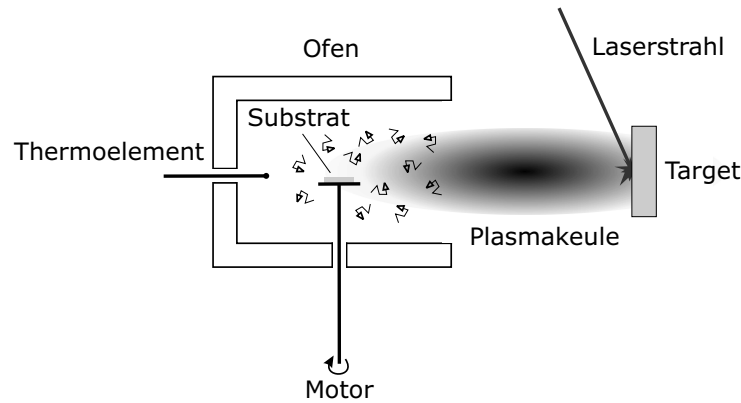


Abbildung 3.2: Geometrie der „off-axis“ Schichtabscheidung nach [Holzapfel 1992].

Die Substrate werden indirekt über die Wärmestrahlung des röhrenförmigen Ofens geheizt, dessen Temperatur im Innern von einem Thermoelement gemessen und während der Deposition auf etwa 1°C genau konstant gehalten wird. So ist die Reproduzierbarkeit von Schichten in diesem System gegeben, allerdings kann die so bestimmte Temperatur von der tatsächlichen Temperatur des Substrates um einige 10°C abweichen.

Vor der Abscheidung einer Schicht auf dem Substrat wird der Ofen durch eine Blende verschlossen und die Targetoberfläche durch den Beschuss mit einigen Hundert Laserpulsen von störenden Oberflächenanlagerungen gereinigt. Nach dem Öffnen der Blende und der Stabilisierung der Ofentemperatur kann dann mit dem eigentlichen Abscheideprozess begonnen werden.

3.2 Targets

Die gepulste Laserdeposition ist für einen stöchiometrischen Übertrag des Materials vom Target zur Schicht bekannt. Die in dieser Arbeit verwendeten Manganatschichten lassen sich bei geeigneten Abscheideparametern mit dem off-axis - Verfahren mit Stöchiometrieübertrag vom Target zur Schicht deponieren [von Helmholt 1993, Walter 1999]. In einigen Systemen, wie z.B. in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ führt jedoch der hohe Dampfdruck des Bleis zu einem nichtstöchiometrischen Übertrag bei der PLD [Wang 2000, Zhu 2005]. Besonders bei hohen Abscheidetemperaturen, wie sie für das epitaktische Wachstum benötigt werden, verdampft Bleioxid (PbO) während des Depositionsprozesses. Bleidefizitäre Schichten

haben verschlechterte ferroelektrische Eigenschaften, es kann dann auch eine nicht ferroelektrische Pyrochlorphase aus $\text{Pb}_2(\text{Zr}/\text{Ti})_2\text{O}_7$ entstehen, die gut im Röntgendiffraktogramm erkennbar ist [Kakimoto 2004]. Die Pyrochlorphase kann ebenso bei zu niedriger Herstellungstemperatur entstehen [Cillessen 1997]. Um dies zu verhindern, werden üblicherweise $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - Schichten bei der PLD von Targets mit etwa 20% Bleiüberschuss hergestellt (z.B. [Kanno 2003]). Ebenso möglich ist die Abscheidung bei niedrigen Temperaturen verbunden mit einer anschließenden Auslagerung zur Kristallisation der Schichten [Husmann 1997]. Wie sich in dieser Arbeit zeigt, ist das bei der PLD in off-axis - Geometrie jedoch nicht nötig (siehe Abschnitt 5.1). Daher werden zur Abscheidung aller oxidischen Schichten bei Abscheidetemperaturen $\geq 650^\circ\text{C}$ kommerziell erhältliche, stöchiometrische Sintertargets ($\varnothing = 20\text{ mm}$, $h \approx 10\text{ mm}$)² mit Dichten $\rho \approx 80\%$ des Einkristallwertes verwendet. Die Platinschichten für die elektrischen Kontakte wurden von einem metallischen Pt-Target deponiert.

3.3 Substrate

Standardsubstrate

Der größte Teil der Schichten wird auf kommerziell erhältlichen Einkristallsubstraten³ aus SrTiO_3 (Strontiumtitanat, STO) und LaAlO_3 (Lanthanaluminat, LAO) abgeschieden. STO hat eine kubische Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten $a = 3,905\text{ \AA}$. LAO ist rhomboedrisch mit $a = 3,788\text{ \AA}$ und $\alpha = 89,93^\circ$ [Lu 2000b]. Die Substrate sind (100) kantenorientiert (mit ihrer Oberflächennormalen parallel zur (001)-Kristallrichtung). Ihre Abmessungen sind $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ oder $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ bei $0,5\text{ mm}$ Dicke. Die rms-Rauigkeit der polierten Oberfläche beträgt typischerweise $0,5\text{ nm}$ bei einer Orientierungstoleranz des Schnittes zu den Kristallebenen von 20° .

Piezoelektrische Substrate

Für einen Teil der Experimente werden piezoelektrische Substrate aus der Verbindung $0,72\text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,28\text{ PbTiO}_3$ (PMN-PT) verwendet. Die einkristallinen Plättchen⁴ mit [100] Kantenorientierung und den Abmessungen $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ bei $0,5\text{ mm}$ Dicke haben herstellerseits NiCr/Au-Elektroden auf beiden Seiten. Zur Verwendung als

²HiTec (Karlsruhe), IKTS (Dresden)

³Crystal (Berlin), CrysTec (Berlin)

⁴MorganElectroCeramics (USA)

Substrat für die epitaktische Schichtabscheidung wird auf einer Seite der [001] orientierten Substrate die Elektrode abpoliert⁵, so dass die Dicke auf 0,4 mm reduziert ist. Die rms-Rauigkeit der Oberfläche beträgt dann typischerweise 0,6 nm.

Schicht	Substrat	T (°C)	P_{O_2} (mbar)	f (Hz)
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ , La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ ,	SrTiO ₃	820	0,45	3
La _{0,7} Ca _{0,3} MnO ₃ und La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	PMN-PT	650	0,45	3
La _{0,7} Ce _{0,3} MnO ₃	LaAlO ₃	750	0,53	10
PbZr _{0,52} Ti _{0,48} O ₃	SrTiO ₃ , LaAlO ₃	650	0,1	15
Pt (nicht epitaktisch)	alle	50	0,01	30

Tabelle 3.1: *Depositionsparameter der verschiedenen Schicht/Substrat-Systeme.*

3.4 Strukturierung mit Masken

Die Feldeffekt-Transistor-Strukturen (siehe Kapitel 5) werden mit einem einfachen Maskierungsverfahren während der Schichtabscheidung hergestellt. Als Masken dienen 0,2 mm dünne Edelstahlscheiben, die während der Schichtabscheidung auf die Substratoberfläche aufgelegt werden. Durch Austausch der Masken zwischen den einzelnen Abscheidungsschritten (unter Brechen des Vakuums) können so die benötigten Strukturen sehr schnell und ohne aufwändige nachträgliche Lithographieverfahren hergestellt werden. Die Masken werden mit Hilfe von Funkenerosion für Striche mit einer Breite von 0,3 mm und mit Metallbohrern für Löcher ab 0,5 mm Durchmesser angefertigt. Das dabei entstandene Muster wird im Abscheideprozess 1:1 auf das Substrat übertragen (siehe Abbildung 3.3). Die endliche Dicke der Maske führt insbesondere durch die off-axis - Geometrie während der Abscheidung zu einer Abschattung an den Rändern der Struktur auf dem Substrat. Dadurch erhält man kein kastenförmiges Dickenprofil der Struktur, sondern eine Dickenzunahme zur Mitte hin. Aufgrund des großen Aspektverhältnisses von Breite (0,3 bis 1 mm) zu Dicke d (5 bis 500 nm) wird diese jedoch vernachlässigt. Mit den verwendeten Masken können gleichzeitig zehn nutzbare Feldeffekt-Transistor-Strukturen auf einem 10 mm × 10 mm großen Substrat abgeschieden werden. Es stellt sich im Verlauf der Experimente als sehr nützlich heraus, mehrere identische Strukturen zur Auswahl zu haben, da einige Strukturen von Beginn an defekt sind oder bei einer Messung leicht zerstört werden können.

⁵CrysTec (Berlin)

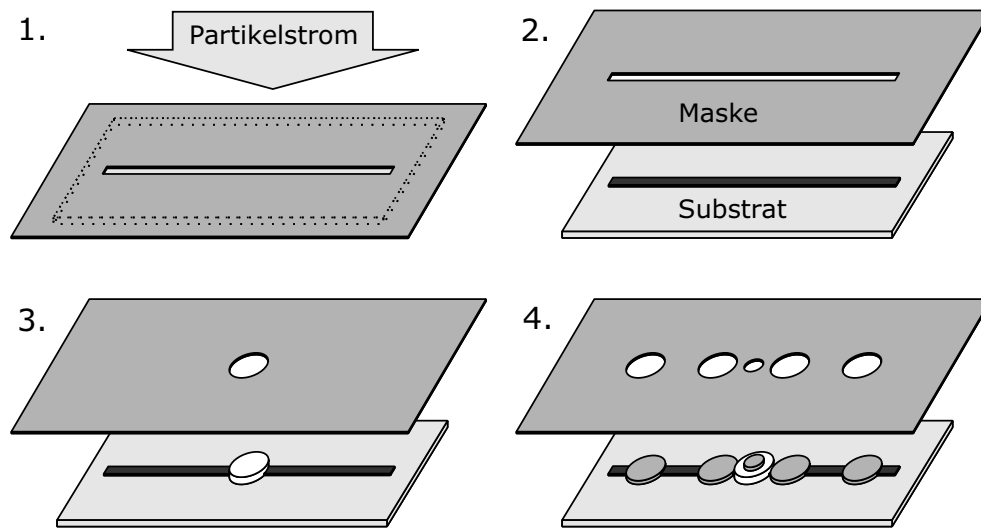


Abbildung 3.3: Herstellung der Feldeffekt-Transistor-Struktur mit Masken während der Schichtabscheidung: 1. – Auf dem Substrat aufgelegte Maske während der Abscheidung, 2. – Mangankanal, 3. – Ferroelektrische Gateelektrode und 4. – Platinkontakte.

Im anschließenden Kapitel 4 werden die Methoden erläutert, mit denen die so hergestellten Schichtsysteme charakterisiert werden.

4 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die zur Probencharakterisierung verwendeten Methoden erläutert. Insbesondere wird dabei auf die Anpassung der Standardmesstechnik an die speziellen Anforderungen der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente eingegangen. Dazu gehören Transportmessungen an Feldeffekt-Transistoren, die Ansteuerung piezoelektrischer Substrate und dehnungsabhängige Messungen an Schichten auf piezoelektrischen Substraten.

4.1 Schichtwachstum

Kristallstruktur

Zur standardmäßigen strukturellen Charakterisierung der Schichten dienen θ - 2θ Scans der Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie¹ für die Bestimmung der kristallinen Phase und c -Achsen Textur. An ausgewählten Proben werden auch Polfiguren in einem Vierkreisdiffraktometer² gemessen. Dabei wird eine Reflexbedingung 2θ festgehalten, die Probe gedreht (ϕ) und gekippt (ψ), so dass ihre Textur und die Epitaxierelation zum Substrat bestimmt werden kann.

Aus der Winkellage der Reflexe im θ - 2θ - Diffraktogramm kann mit der Bragg-Bedingung die dazugehörige Gitterkonstante des Substrats bzw. der Schicht bestimmt werden. Für die Peakposition bei Röntgenbeugung an kristallinen Festkörpern gilt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \text{ mit } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ für kubische Gitter.} \quad (4.1)$$

(a – Gitterkonstante, $h \ k \ l$ – Miller'sche Indizes, n – Beugungsordnung, d – Netzebenenabstand und λ – Wellenlänge der Röntgenstrahlung)

Oberflächenbeschaffenheit

Für das epitaktische Aufwachsen von Schichten in Mehrlagensystemen ist eine gute Oberflächenqualität der jeweiligen Unterlage nötig. Zur Bestimmung der Oberflächentopolo-

¹Philips X'Pert und Siemens D5000, Co-K α -Strahlung mit $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$

²Philips X'Pert, Cu-K α -Strahlung mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

gie findet ein Rasterkraftmikroskop³ (atomic force microscope, AFM) mit Messung im Tapping-Modus Verwendung. Als Größe für die Oberflächenrauigkeit wird aus den Höhen-daten $z(x, y)$ die rms-Rauigkeit (root mean square) R_{rms} bestimmt. Für N Datenpunkte z_n ist R_{rms} definiert als die Standardabweichung der Messpunkte:

$$R_{rms} := \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}} \quad \text{mit der mittleren Höhe} \quad \bar{z} = \frac{\sum_{n=1}^N z_n}{N} . \quad (4.2)$$

Mit einem Piezokraftmikroskop⁴ (piezo force microscope, PFM) wird außerdem das Verhalten der Oberfläche piezoelektrischer Schichten beim Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen. Es kann dabei die out-of-plane und die in-plane - Auslenkung der Oberfläche bestimmt werden.

Schichtdicke

Die Schichtdicke wird mit einem Profilometer⁵ an einer Stufe der Schicht bestimmt. Die mit den Masken während der Abscheidung gewonnenen Kanten der Feldeffekt-Struktur-Proben sind zumeist hinreichend steil, um ein auswertbares Stufenprofil zu erhalten. Zusätzlich können Stufen gemessen werden, die mit Photolack und einer Ätzlösung⁶, die selektiv nur die Schicht, nicht aber das Substrat ätzt, präpariert werden. Die Dicke der Manganatschichten auf PMN-PT wird nach einer Kalibrierung des Abscheideverfahrens über die Depositionsrate bestimmt, weil die Suche nach einer geeigneten Ätzlösung noch aussteht. Sofern Daten der Sättigungsmagnetisierung vorliegen, werden diese ebenfalls zur Abschätzung der Schichtdicke genutzt.

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der PZT-Schichten wird zur Optimierung der Depositionsparameter mit Röntgenphotoemissionsspektroskopie⁷ (x-ray photoemission spectroscopy, XPS) bestimmt. Die Oberflächenterminierung ausgewählter Manganatschichten wird ebenfalls mittels XPS

³Digital Instruments NanoScope III

⁴Diese Messungen wurden von Dr. F. Schlaphof und O. Mieth am Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden durchgeführt.

⁵DekTak

⁶Mit einer Lösung aus 2 Vol.-% HF und 20 Vol.-% HNO₃ lassen sich PZT-Schichten und mit einer Lösung aus 1 Vol.-% H₂SO₄ und 30 Vol.-% H₂O₂ Manganatschichten auf STO-Substraten abätzen.

⁷Diese Messungen wurden von Dr. S. Oswald am IFW Dresden durchgeführt.

gemessen⁸. Zur Schnellcharakterisierung dient auch die Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive x-ray analysis, EDX) an einem Rasterelektronenmikroskop⁹, wobei die Targets als Referenz verwendet werden. Die stöchiometrische Abscheidung der Manganate wurde in einer früheren Arbeit durch Rutherford-Backscattering - Analysen überprüft [Walter 2004].

4.2 Ansteuerung der piezoelektrischen Kristalle

Um den inversen piezoelektrischen Effekt der PMN-PT - Substrate zu nutzen, wird ein elektrisches Feld benötigt. Dieses entsteht mit Hilfe einer elektrischen Spannung von bis zu $U_{Piezo} = 550 \text{ V}$, die an die obere und die untere Elektrode der Plättchen angelegt wird. Die dünnen elektrischen Zuleitungen werden mit Leitsilber an den Elektroden festgeklebt. Bei den zur Dünnschichtabscheidung verwendeten Substraten ist die obere Elektrode abpoliert, so dass hier die elektrisch leitfähige Manganatschicht als Elektrode genutzt wird. Eine Substratdicke von 0,5 mm führt so zu elektrischen Feldern von bis zu $E_{Piezo} = U_{Piezo}/d = 11 \text{ kV/cm}$. Die maximale Feldstärke ist zunächst durch Funkenüberschläge durch die Umgebungsluft auf $\approx 20 \text{ kV/cm}$ begrenzt, dies kann aber prinzipiell durch Abdeckung der Substratkanten mit isolierendem Lack oder Klebstoff oder durch Eintauchen des Substrats in ein geeignetes Öl verhindert werden. An PMN-PT - Einkristallen konnten schon Felder bis 140 kV/cm angelegt werden [Park 1997], das entspricht einer Spannung von 7000 V bei einer Probendicke von $0,5 \text{ mm}$.

Beim Anlegen der Spannung U_{Piezo} erweist sich eine Limitierung des maximalen Stromes $I_{Piezo} < 5 \mu\text{A}$ als günstig, um den maximalen Leistungseintrag in die Probe zu beschränken. So kann zum Einen eine mögliche Zerstörung der Probe durch hohe Ströme verhindert und zum Anderen die Gefahr einer Beschädigung der Messgeräte durch unbeabsichtigte Kurzschlüsse verringert werden.

Polung und Trainingseffekt

Die herstellerseits elektrisch vorgepolten PMN-PT (001) - Substrate verlieren ihre Polung während der Erwärmung über die ferroelektrische Ordnungstemperatur T_C^{el} während des Depositionsprozesses bei $T_{Dep} = 650^\circ\text{C}$. Das Anlegen des elektrischen Feldes bei den Messungen stellt wieder eine Polung her. Bisher fanden die meisten dehnungsabhängigen

⁸Diese Messungen wurden von E. Beyreuther am Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden durchgeführt.

⁹PHILIPS XL20

Messungen im Großsignalbereich in beiden Feldrichtungen $[001]$ und $[00\bar{1}]$ statt, wobei die Polung in jedem Hysteresezyklus durch das externe Feld umgekehrt wurde. Die Koerzitivfelder H_C^{el} der Dehnungskurven verschieben sich während der ersten Hysteresezyklen und bleiben erst nach einigen Durchläufen stabil. Daher wurde der Feldzyklus vor Beginn der Messungen mehrfach gefahren, um eine konstante Feld-Dehnungsabhängigkeit $S(E)$ zu erhalten (siehe Abbildung 4.1). Dabei ist S die relative in-plane - Dehnung (Formel 4.3).

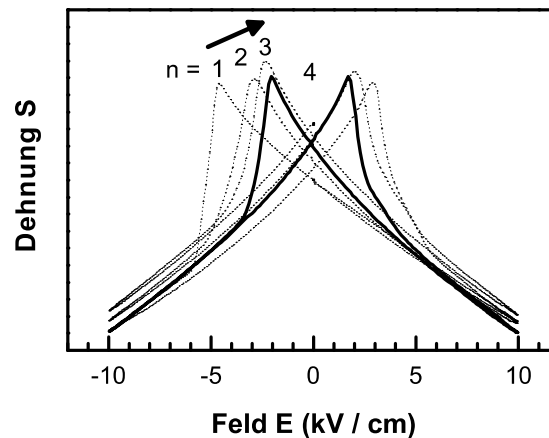


Abbildung 4.1: Trainingseffekt: In-plane Dehnungsverhalten eines PMN-PT - Substrats während der ersten drei Hysteresezyklen.

Dehnung der piezoelektrischen Substrate

Zur Auswertung des Dehnungsverhaltens der PMN-PT - Substrate wird ihre piezoelektrische Dehnung in- und out-of-plane in Abhängigkeit vom elektrischen Feld $S(E)$ mit verschiedenen Methoden bestimmt.

Laserinterferometrie Das in-plane Dehnungsverhalten von PMN-PT - Plättchen wird mittels Laserinterferometrie¹⁰ untersucht. Dabei wird das mit elektrischen Kontakten versehene PMN-PT - Plättchen hochkant auf eine Seite gestellt. Über einen auf der oberen Kante aufliegenden Stempel kann dann mit laserinterferometrischer Abstandsmessung die Längenänderung Δa in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U gemessen werden. Die relative Dehnung S des Plättchens der Kantenlänge a ist dann

$$S = \Delta a / a. \quad (4.3)$$

¹⁰Diese Messung wurde von U. Keitel am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme Dresden durchgeführt

Dehnmessstreifen Mit Messungen durch Dehnmessstreifen¹¹ auf den Substraten können die laserinterferometrisch gewonnenen Daten verglichen werden und zusätzlich auch temperaturabhängige Messungen der in-plane Dehnung vorgenommen werden. Dazu werden die Dehnmessstreifen mit einem Spezialklebstoff auf die Oberfläche der Substrate geklebt und die Messung im Refrigerator-Kryostaten durchgeführt.

Röntgenbeugung Das mikroskopische piezoelektrische Dehnungsverhalten der PMN-PT - Substrate wird mit Röntgenmethoden studiert. Dazu werden θ - 2θ - Röntgendiffraktogramme¹² von PMN-PT - Plättchen mit beidseitiger Elektrodenschicht erstellt. Dabei dringen die Röntgenstrahlen durch die Elektrodenschichten hindurch, so dass das Verhalten des PMN-PT - Einkristalls untersucht werden kann. Nach einem Refinement wird über die Positionsänderung der Einkristallreflexe die Dehnung in Abhängigkeit von der an die Elektroden angelegten elektrischen Spannung U_{Piezo} gemessen [Levin 2006]. Dabei wird der out-of-plane - Gitterparameter vermessen, eine Erweiterung auf die Messung eines asymmetrischen Reflexes zur Bestimmung des in-plane - Parameters erscheint aber auch möglich.

4.3 Magnetisierung

Die Magnetisierung M der Manganatschichten wird in einem SQUID-Magnetometer¹³ (superconducting quantum interference device) in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Magnetfeld $\mu_0 H$ bestimmt. Die magnetische Ordnungstemperatur T_C erhält man dabei aus der Extrapolation des linear abfallenden Teils der quadratisch aufgetragenen Magnetisierungskurve $M^2(T)$ zu $M = 0$, sofern $M(T)$ in einem ausreichend großen Temperaturintervall dem Mean-Field - Modell entspricht.

Zur Messung des dehnungsabhängigen magnetischen Verhaltens der Manganatschichten auf piezoelektrischen PMN-PT Substraten werden Messreihen mit angelegtem elektrischen Feld durchgeführt. Die dafür benötigten dünnen elektrischen Zuleitungen führen von außen durch den Stab des Probenhalters zur Probe (siehe Abbildung 4.2). Ein Kabel ist bis zum Ende des Pappstreifens, auf dem die Probe aufgeklebt ist, und dann zurück zur Probe geführt. So wird verhindert, dass trotz des sehr geringen Stromflusses durch die Leitungen von $I_{Piezo} < 5 \mu A$ die Magnetisierungsmessung in Probennähe beeinflusst wird.

¹¹Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Berlin

¹²Diese Messungen wurden von Dr. A. A. Levin am Institut für Strukturphysik der TU Dresden durchgeführt.

¹³Quantum Design 5T

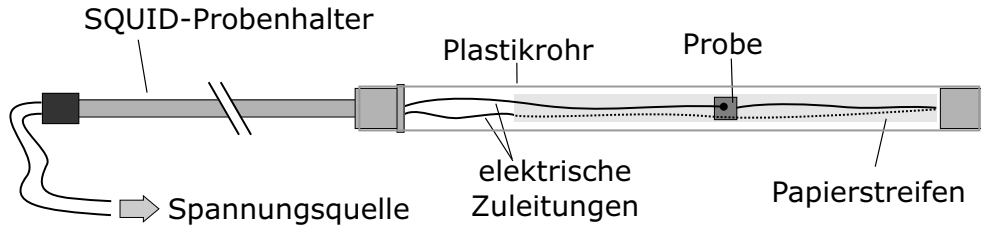


Abbildung 4.2: Modifizierter SQUID-Probenhalter für dehnungsabhängige Magnetisierungsmessungen von Schichten auf piezoelektrischen Substraten.

Die Zuleitungen werden mit Leitsilber auf die Elektroden der Probe geklebt. Das magnetische Signal der Zuleitungen, der NiCr/Au-Elektroden und des Leitsilbers kann gegenüber der recht großen Magnetisierung der Manganatschicht vernachlässigt werden. Bei allen Messungen wird der vom Substrat herrührende diamagnetische Anteil des Signals für die Auswertung korrigiert.

4.4 Elektrischer Transport

Transportmessungen an den Proben können in einem Refrigerator-Kryostaten¹⁴ temperaturabhängig vorgenommen werden. Im Folgenden wird näher auf die Messung der Widerstandsänderungen der Manganatschichten bei Anlegen einer Spannung U_{Gate} an die Gate-Elektrode der Feldeffekt-Transistor-Strukturen bzw. auf das Anlegen eines elektrischen Feldes E_{Piezo} an die piezoelektrischen Substrate eingegangen. Die Zuleitungen für die elektrischen Messungen werden durch Leitsilber mit den Proben kontaktiert.

Feldeffekt-Transistor-Strukturen Die Charakteristik der Feldeffekt-Transistor-Strukturen (Abbildung 4.3) wird durch Anlegen der Spannung U_{Gate} zwischen Gate und Source und gleichzeitiger Messung des Widerstands des Manganatkanals über eine Vierpunktmessung untersucht. Da ein ferroelektrisches Gate aus PZT mit hysteretischem Polarisationsverhalten $P(E)$ verwendet wird, müssen komplette Widerstandshysteresekurven aufgezeichnet werden. Dazu wird U_{Gate} , wie aus Abbildung 4.4b ersichtlich, stufenweise zwischen dem positiven und negativen Wert einer Maximalspannung $|U_{max}| \approx 6 \text{ V}$ variiert und jeweils der Kanalwiderstand gemessen. Die schrittweise Änderung der Gatespannung läßt ein Abklingen von Schaltströmen der ferroelektrischen Gateschicht während einer Verzögerung t_{delay} zwischen Schaltzeitpunkt und Zeitpunkt der Widerstandsmessung zu. Verschiedene Verzögerungszeiten $1 \text{ s} \leq t_{delay} \leq 20 \text{ s}$ werden genutzt. Bei der Vierpunktmessung werden

¹⁴Leybold Vacuum

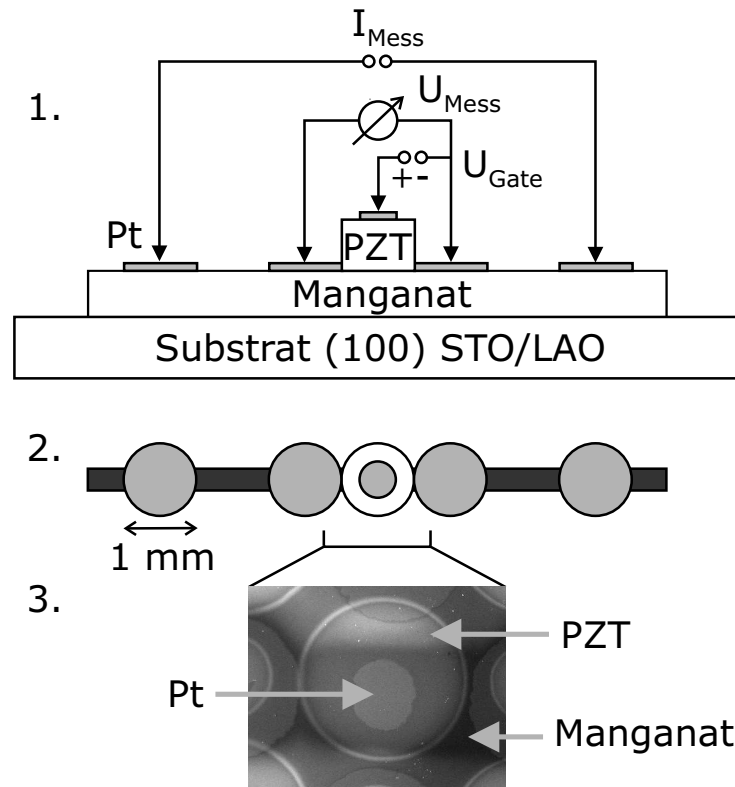


Abbildung 4.3: Elektrische Ansteuerung des Feldeffekt-Transistors: 1. – Struktur im Längsschnitt, 2. – Aufsicht und 3. – Rasterelektronenmikroskopisches Bild der Aufsicht.

je nach absolutem Widerstand des Kanals konstante Ströme I_{Mess} von 1–100 μA angelegt und die am Kanal abfallende Spannung U_{Mess} gemessen. Nach dem Ohm'schen Gesetz ist $R = U/I$. Das Ansteuern der Strom- und Spannungsquellen sowie die Aufnahme der Messdaten wurde durch eine Computersteuerung automatisiert.

Mit dieser Methode können Hysteresekurven mit sehr kleinen Widerstandsänderungen bis hinab zu 0,01% gemessen werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.5a zu sehen. Dabei können zur Messung des absoluten Widerstands Strom und Spannung mit einer typischen Genauigkeit von 10^{-5} bestimmt werden. Bei der Messung der relativen Widerstandsänderung ist der Fehler noch kleiner, wie Anhand der geringen Streuung der Messwerte der Hysteresekurven zu sehen ist (Abbildung 4.5). Bei solchen kleinen Änderungen müssen jedoch folgende Einflüsse berücksichtigt werden:

- **Leckstrom** durch die Gateelektrode aus $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ beeinflusst die Vierpunkt-widerstandsmessung des Manganatkanals: Legt man die Spannung U_{Gate} an die Gate-schicht an, so fließt ein geringer Leckstrom durch sie hindurch und durch den Kanal über den Source-Anschluss zur Spannungsquelle von U_{Gate} . Somit fließt durch den

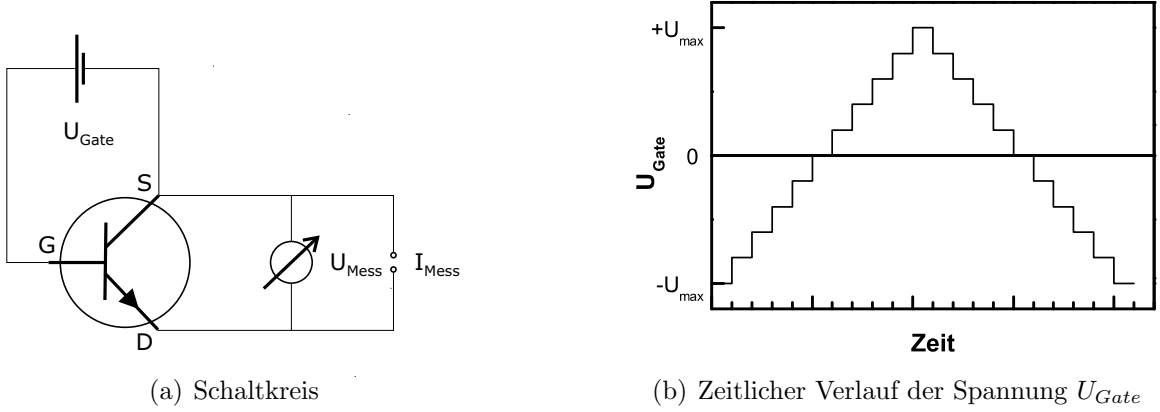


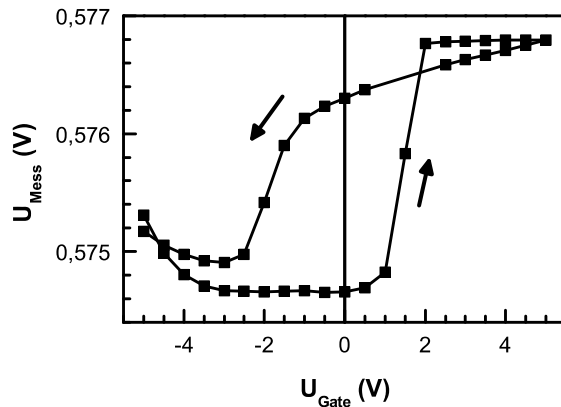
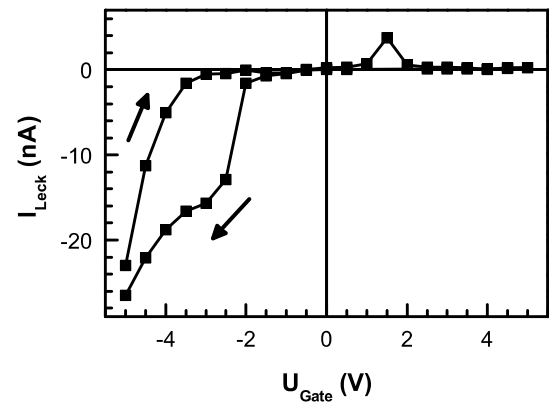
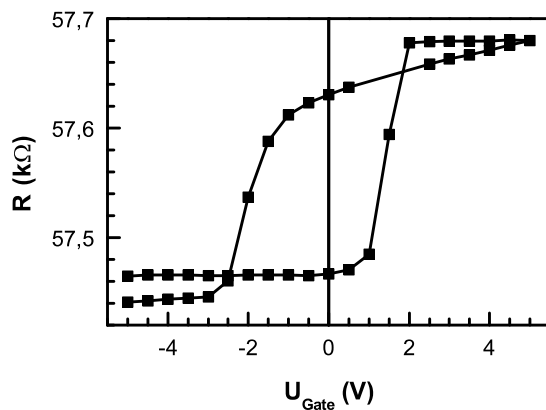
Abbildung 4.4: Elektrische Schaltung zur Messung von Widerstandsschleifen an Feldefekt-Transistoren.

Kanal zusätzlich zum Messstrom I_{Mess} der Leckstrom I_{Leck} und verändert die am Kanal abfallende Spannung U_{Mess} . Unter der Annahme, dass der Leckstrom tatsächlich nur über den Source-Anschluss abfließt, erhöht sich also dort der Messstrom I_{Mess} um I_{Leck} . Teilt man den Kanal mit dem Widerstand R zwischen den beiden Abgriffen zur Spannungsmessung unter der vereinfachten Annahme eines symmetrischen Transistors in zwei Hälften, so fällt auf der Source-Seite die zusätzliche Spannung $U_{Leck} = R/2 \cdot I_{Leck}$ ab. Insgesamt ist also $U_{Mess} = R \cdot I_{Mess} + R \cdot I_{Leck}/2$. Somit kann der Einfluss des Leckstromes näherungsweise korrigiert werden durch:

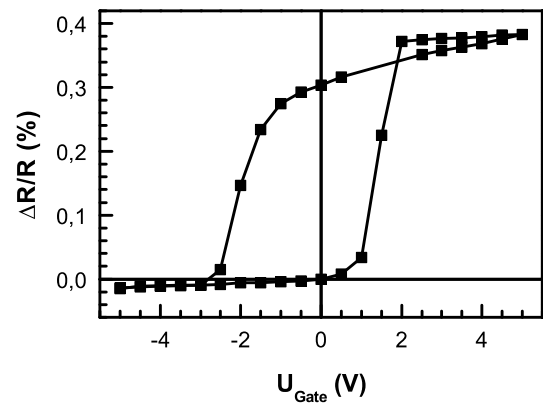
$$R = \frac{U_{Mess}}{I_{Mess} + I_{Leck}/2}. \quad (4.4)$$

Der Leckstrom ist bei einer typischen Messung zumeist < 1 nA (siehe auch Abbildung 4.5b) und verursacht so bei $I_{Mess} = 10 \mu\text{A}$ Störungen $< 0,01\%$ in den Messwerten, die mit Formel 4.4 berichtigt werden. Die Bereinigung der Messwerte aus Abbildung 4.5a mit Formel 4.4 ist in Abbildung 4.5c zu sehen.

- **Temperaturdrift** des Kryostaten führt zu einer zeitlichen Änderung des Widerstandes, weil die Leitfähigkeit der hier verwendeten Manganate sehr empfindlich von der Temperatur abhängt. Bei $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ist eine Widerstandsänderung von $d(R/R_{300\text{ K}})/dT = 5 \text{ \%}/\text{K}$ bei $T = 300 \text{ K}$ typisch. So führt schon eine Temperaturänderung von $0,1 \text{ K}$ zu einer Widerstandsänderung von $0,5\%$, die bis zu 50 mal größer ist als das zu messende Signal. Während eine präzise Temperaturstabilisierung des Kryostaten sehr aufwändig ist, kann eine zeitlich konstante, kleine Temperaturdrift leicht eingestellt werden. Bei kleinen Temperaturänderungen kann

(a) Rohdaten U_{Mess} ($I_{Mess} = 10 \mu A$)(b) Leckstrom I_{Leck} 

(c) Leckstromkorrektur



(d) Driftkorrektur

Abbildung 4.5: Messung der Widerstandshysterese eines 40 nm dicken $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ -Kanals: In den Rohdaten (a) fällt bei $U_{Gate} \approx -4$ V deutlich der Einfluss des hohen Leckstromes (b) auf. Nach der Korrektur mit den Leckstromdaten ist nur noch eine Temperaturdrift an der nicht geschlossenen Kurve in (c) bei $U_{Gate} = -5$ V erkennbar. (d) zeigt schließlich die vollständig korrigierte Hystereseurve.

man näherungsweise von $R \propto T$ ausgehen. Somit hat man eine von der Zeit t unabhängige Widerstandsdrift $\dot{R}_D = dR_D/dt = const.$ Da die Messdaten R_{Mess} in festen Zeitabständen (siehe Abbildung 4.4b) aufgenommen werden, ist eine Korrektur besonders einfach:

$$R = R_{Mess} - \dot{R}_D \cdot t. \quad (4.5)$$

Ein Beispiel für die Korrektur der Temperaturdrift ist in Abbildung 4.5 im Schritt

von c nach d zu sehen.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Kurven und ein einfaches Ablesen der Gesamtgröße der Hysteresekurven zu ermöglichen, wird die relative Widerstandsänderung gegenüber dem unteren remanenten Zustand $R_{\text{remanent}}^{\text{unten}}$ in Prozent aufgetragen:

$$\frac{\Delta R}{R} := \frac{R - R_{\text{remanent}}^{\text{unten}}}{R_{\text{remanent}}^{\text{unten}}} \cdot 100\% . \quad (4.6)$$

Die Größe $\Delta R_{\text{remanent}}$ der Widerstandskurve kann dann als Differenz zwischen dem oberen und unteren remanenten Zustand definiert werden:

$$\Delta R_{\text{remanent}} := \frac{R_{\text{remanent}}^{\text{oben}} - R_{\text{remanent}}^{\text{unten}}}{R_{\text{remanent}}^{\text{unten}}} . \quad (4.7)$$

Piezoelektrische Substrate Der elektrische Transport in Abhängigkeit von der Dehnung der piezoelektrischen Substrate wird mit dem gleichen Verfahren wie die Messungen an den Feldeffekt-Transistor-Strukturen untersucht. Zur Erzeugung der Dehnung wird die Piezospaltung U_{Piezo} allerdings bis zu einer Maximalspannung $|U_{\text{max}}| \approx 550 \text{ V}$ verwendet und wie oben variiert. Dabei wird dann jeweils mit einer Vierpunktmessung der Widerstand der Manganatschicht bestimmt (Abbildung 4.6). Auch hier wird U_{Piezo} stufenweise erhöht, um ein Abklingen der Schaltströme zuzulassen. Einflüsse von Temperaturdrift oder Leckstrom sind hier weniger auffallend als in den Feldeffekt-Transistor-Strukturen, weil die Widerstandsänderungen im Bereich von 5–30% liegen und der Anteil dieser Störungen vernachlässigbar klein ist. Um eine Beeinflussung der Vierpunktmessung durch Leckstrom korrigieren zu können, wird hier bei jeder Widerstandsmessung der Messstrom umgepolt. Durch Aufnahme von zwei Messwerten von U_{Mess} , jeweils einen für $+I_{\text{Mess}}$ und $-I_{\text{Mess}}$, können Einflüsse durch Parasitärströme eliminiert werden:

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\text{Mess}}^+}{+I_{\text{Mess}}} + \frac{U_{\text{Mess}}^-}{-I_{\text{Mess}}} \right) = \frac{U_{\text{Mess}}^+ - U_{\text{Mess}}^-}{2 \cdot I_{\text{Mess}}} . \quad (4.8)$$

Transport im Magnetfeld

An ausgewählten Proben werden in einem Kryostaten mit supraleitender Magnetspule¹⁵ auch feldabhängige Widerstandsmessungen zur Bestimmung des Magnetowiderstands durchgeführt.

¹⁵Oxford Instruments

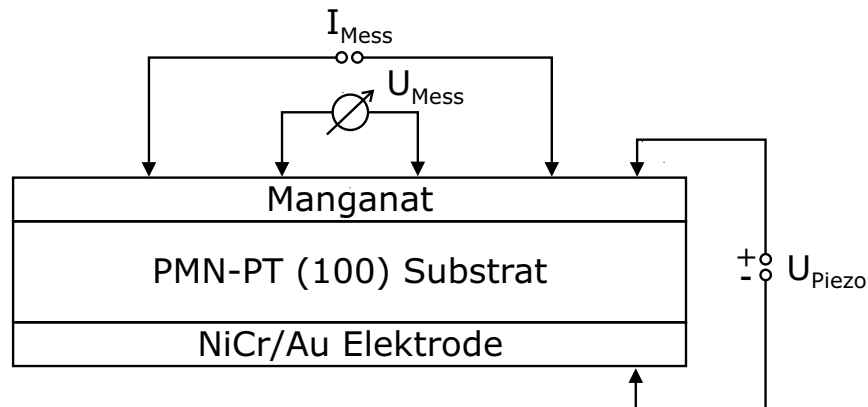


Abbildung 4.6: Elektrische Ansteuerung der piezoelektrischen PMN-PT Substrate.

4.5 Elektrische Polarisation

Die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Schichten in den Feldeffekt-Transistor-Strukturen werden mit einem Ferroelektrischen Testsystem¹⁶ im *virtual ground mode* gemessen. Die Hysteresekurven der elektrischen Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung U können mit bis zu $U = 20$ V bei einer Frequenz von $f = 1,6$ Hz aufgenommen werden. Die hier gezeigten Polarisationskurven sind in der Regel nicht geschlossen. Dies ist ein Artefakt dieses speziellen Gerätetyps, der auftritt, weil nur ein Hysteresedurchlauf gemessen wird und der durch den (kleinen) Leckstrom der Proben verursacht wird (siehe Abbildung 5.8). Erwähnenswert ist zudem, dass die Kurven automatisch in Feld- und Polarisationsrichtung zentriert werden und somit keine Aussagen über Offsetspannungen o.ä. getroffen werden können. Polarisationsmessungen bis $T = 40$ K können in einem Refrigerator-Kryostaten durchgeführt werden. An einem anderen Testsystem¹⁷ können an ausgewählten Proben Vergleichsmessungen vorgenommen und in Dauerversuchen ihr Ermüdungsverhalten studiert werden. Damit ist es auch möglich, die Spannung für Polarisationsmessungen an PMN-PT - Substraten auf $U = 100$ V zu erhöhen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse aus Messungen an Feldeffekt-Transistor-Strukturen (Kapitel 5) und an Manganatschichten auf piezoelektrischen Substraten (Kapitel 6) dargestellt und diskutiert.

¹⁶Radiant Technologies RT66A

¹⁷Diese Messungen wurden von Dr. G. Suchanek am Institut für Festkörperelektronik der TU Dresden durchgeführt.

5 Feldeffekt-Transistor mit $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ -Elektrode

In den hier untersuchten Feldeffekt-Transistor-Strukturen werden Transportänderungen des Manganatkanals in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld gemessen. Durch die Verwendung einer Gateelektrode aus einem Material, das sowohl *ferroelektrisch* als auch *piezoelektrisch* ist, beeinflusst ein Feldeffekt, aber zusätzlich auch die dynamische Kristallgitterdehnung, den Widerstand. Die beiden Effekte werden anhand der Form von vollständigen Widerstandshysteresekurven analysiert. In diesem Kapitel wird zunächst das epitaktische Wachstum der Mehrlagenstruktur aus den Manganatkanälen aus $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ und den Gateschichten aus $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ beschrieben. Es folgen die Eigenschaften der einzelnen Schichten in der Struktur. Dann werden die durch das elektrische Feld erzeugten Transportänderungen in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen beschrieben und mit einem Modell von Kanki et al. [Kanki 2003] verglichen. Im Vergleich dazu stehen durch Dehnung erzeugte Transportänderungen in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen. Dies führt zur Auswertung von Messungen, bei denen sich beide Effekte überlagern. Eine Überlagerung wird auch in Strukturen mit $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen gefunden. Zum Schluss wird ein Ansatz zur Trennung beider Effekte entwickelt und auf temperaturabhängige Messreihen verschiedener Manganatkanäle angewendet.

5.1 Wachstum der Doppelschichten

Die epitaktische Schichtabscheidung der Manganate auf STO/LAO-Substraten wurde von Walter [Walter 2004] an der hier verwendeten PLD-Anlage optimiert, die dort gefundenen Herstellungsparameter werden auch für die hier untersuchten Schichten verwendet. Die Optimierung der Abscheideparameter für PZT erfolgt in dieser Arbeit hinsichtlich des Auftretens der (001)-Orientierung, ihres epitaktischen Wachstums, und ihrer ferroelektrischen Eigenschaften. Weiterhin sind ihre Oberflächenrauigkeit und die chemische Zusammensetzung von Wichtigkeit. Als Parameter ist die Depositionstemperatur T_{Dep} besonders hervorzuheben, die Wachstum und Stöchiometrie empfindlich beeinflusst: Zum Einen ist zur epitaktischen Abscheidung glatter Schichten eine ausreichend hohe Temperatur nötig, aber zum Anderen führen hohe Temperaturen zum Abdampfen von Bleioxid (PbO) (siehe

auch Abschnitt 3.2). Tyrell et al. [Tyrell 1996] finden einen linearen Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Bleiverlust. Auffallend ist, dass im Gegensatz zu *on-axis* - Experimenten [Wang 2000, Zhu 2005] mit der Abscheidung in *off-axis* - Geometrie auch bei höheren Temperaturen und ohne den sonst üblichen etwa 20%-igen Bleiüberschuss im Target stöchiometrische $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ -Schichten entstehen. Offenbar kann Bleioxid in dem röhrenförmigen *off-axis* - Ofen nicht so gut aus der Schicht herausdampfen wie aus einer Schicht auf einer zu einem Halbraum offenen Heizerplatte, wie sie in *on-axis* - Systemen genutzt wird. Vermutlich stellt sich durch die das Substrat umschließende Geometrie des Ofens ein Bleioxid-Gasdruck in diesem ein, der ein weiteres Abdampfen aus der Schicht verhindert [Thiele 2006]. Mit XPS kann im Rahmen der Messgenauigkeit von $\approx 5\%$ kein Unterschied in der Stöchiometrie zwischen Target und den unter optimierten Bedingungen hergestellten Schichten festgestellt werden. Die so optimierten Depositionsparameter stehen in Tabelle 3.1 und werden für alle hier diskutierten Proben verwendet.

Zur Herstellung der Transistor-Strukturen wird zunächst ein Manganatkanal mit einer Dicke von $d = 5\text{--}200$ nm epitaktisch abgeschieden. Darauf wird die PZT-Gateelektrode mit $d = 530$ nm ebenfalls epitaktisch gewachsen. Schließlich werden für die elektrischen Messungen nicht epitaktisch wachsende Platinkontakte mit $d \approx 50$ nm aufgebracht.

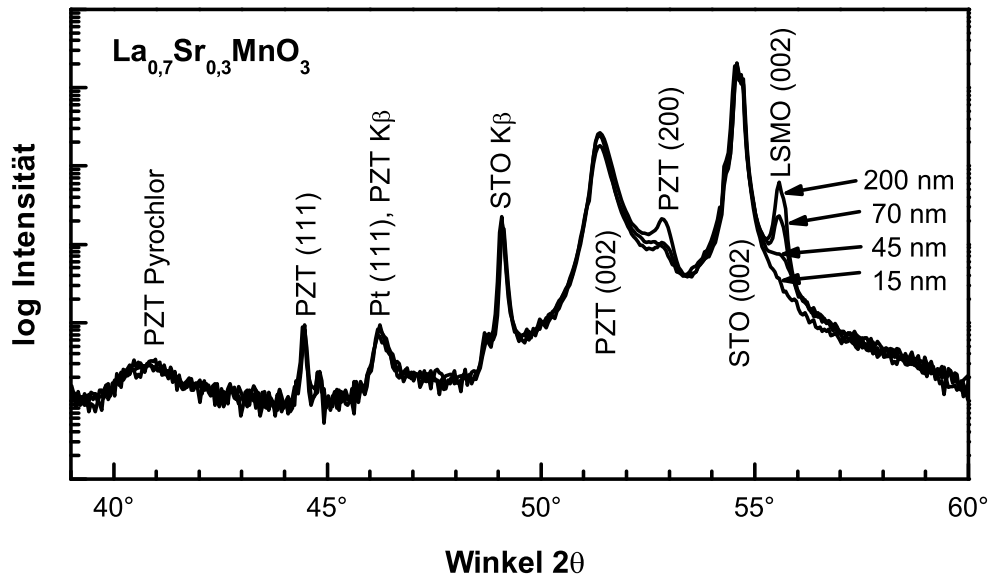


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramm epitaktisch gewachsener $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ($d = 550$ nm) Feldeffekt-Strukturen mit unterschiedlicher Manganatdicke auf einem STO-Substrat.

5.1.1 Mikrostruktur und Epitaxie

Röntgendiffraktogramme der Doppelschichtstrukturen zeigen eine ausgeprägte (001)-Orientierung der Manganatschichten und der PZT-Schichten. In Abbildung 5.1 ist das Diffraktogramm von STO/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃/PZT-Proben mit variierender Manganatdicke zu sehen. Das (002)-Beugungsmaximum des pseudokubischen La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃-Gitters erscheint mit zunehmender Schichtdicke in höherer Intensität. Das tetragonale PZT-Gitter ist vorrangig (001), ein kleiner Teil (100) und (111) orientiert. Eine bleidefizitäre Pyrochlorphase tritt fast nicht auf. Da die epitaktisch gewachsenen Manganatschichten aufgrund der Gitterfehlpassung von 0,8% zum Substrat in-plane Zuggedehnt sind, ist eine Verringerung des out-of-plane Gitterparameters zu beobachten. Die Verzerrung von $\Delta = -0,73\%$ (45 nm) verringert sich durch den Einbau von Gitterdefekten mit zunehmender Schichtdicke auf $-0,65\%$ (70nm, 200nm). Das PZT-Gitter ist um $\Delta = +0,1\%$ in out-of-plane Richtung gedehnt. Zusätzlich erzeugen die Platinkontaktschichten einen Reflex (Pt (111)). Ähnlich wächst das Schichtsystem La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃/PZT auf STO und La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃/PZT auf LAO, wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist.

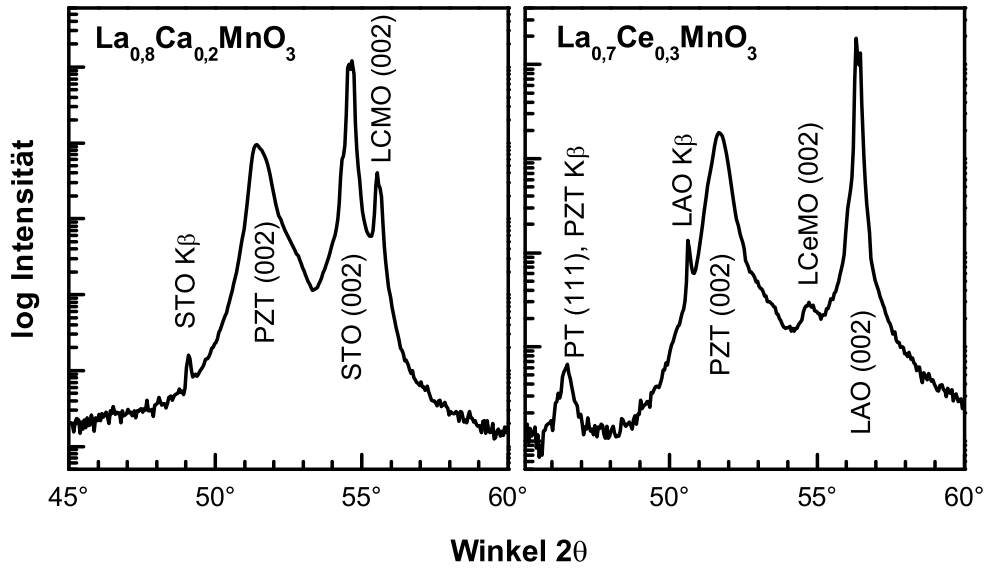


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme epitaktisch gewachsener Feldeffekt-Strukturen: La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ (200 nm)/PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O₃ (530 nm) auf STO und La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃ (30 nm)/PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O₃ auf LAO. (Die im linken Diagramm gezeigte Probe hatte zum Zeitpunkt der Messung noch keine Pt-Kontakte, daher fehlt der Pt-Reflex dort.)

Das epitaktische Wachstum der Schichten auf den STO-Substraten ist hier beispielhaft für alle Proben am System STO/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃/PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O₃ beschrieben. Abbildung

5.3 zeigt die Polfiguren des (111)-Reflexes von LSMO und PZT. Sie zeigen jeweils eine vierzählige Symmetrie mit scharfen Reflexen, von denen je einer bei $\phi = 45^\circ$ und $\psi = 55^\circ$ auftritt. Die Reflexe entsprechen den vier (111)-Raumrichtungen der kubischen Kristallstruktur der Schichten und des Substrates. Folglich wachsen die Schichten (001)-orientiert in einer 0° -Epitaxierelation auf.

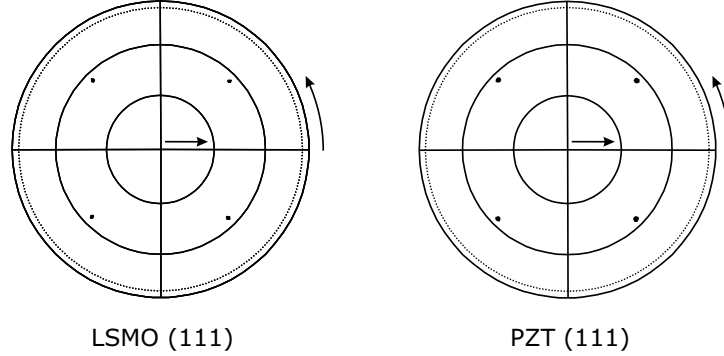


Abbildung 5.3: Polfiguren der (111)-Reflexe der $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ -Schichten einer Transistor-Struktur. In ψ -Richtung markieren Kreise 30° , 60° und 90° , der gestrichelte Kreis ist die Aufnahmegrenze bei 85° .

5.1.2 Ferromagnetische Schicht: Sr, Ca und Ce - dotierte Lanthanmanganate

Oberflächentopographie

Die $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten wachsen in dünnen Schichten mit $d = 5\text{--}10$ nm mit einer sehr glatten Oberflächenstruktur auf (siehe Abbildung 5.4). Auf einer 5 nm dicken Schicht bilden sich dabei terrassenförmige Stufen in der Höhe der Gitterkonstanten von ≈ 4 Å und einer Länge von etwa $13\text{ }\mu\text{m}$, was zeigt, dass die Schicht lagenweise wächst. Die Breite der Terrassen wird dabei vom Fehlschnittswinkel α_F des Substrats bestimmt zu $\tan \alpha_F \approx h_T/b_T$ mit der Terrassenhöhe und -breite h_T bzw. b_T . Die Rauigkeit dieser Schicht ist $R_{rms} = 0,2$ nm. Für die Feldeffekt-Transistor-Strukturen ist eine glatte Oberfläche der Manganatschicht sehr wichtig [Hong 2003], um eine gleichmäßige Feldverteilung in der Schicht zu erlangen. Aufgrund verstärkten Säulenwachstums verschlechtert sich die Rauigkeit jedoch zu $R_{rms} = 10$ nm für Schichten ab $d = 50$ nm. XPS-Messungen deuten auf eine SrO-Terminierung der freien LSMO-Oberflächen hin [Thiele 2005].

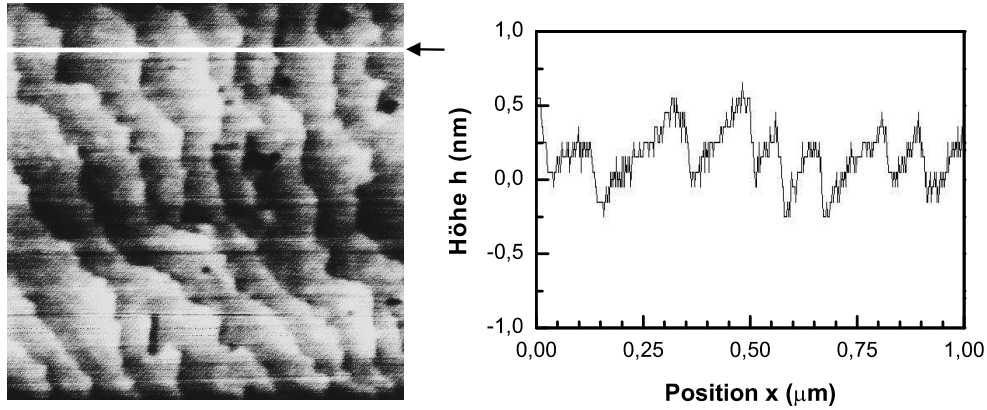
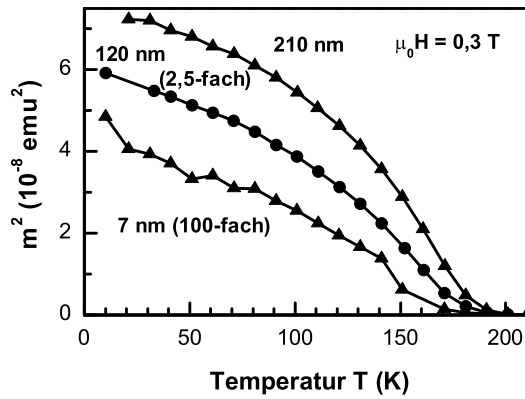
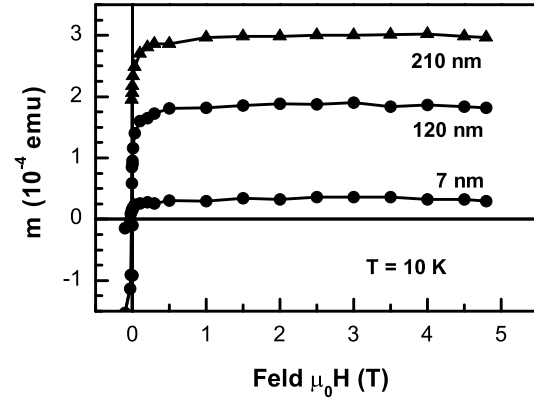


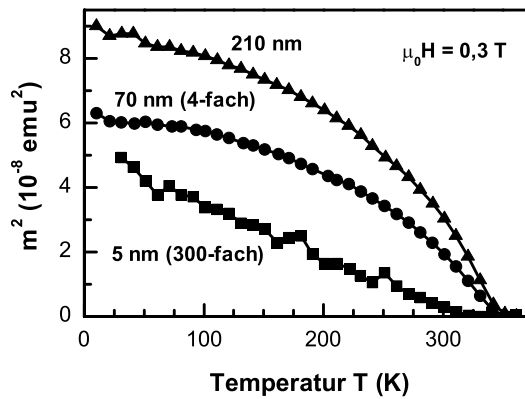
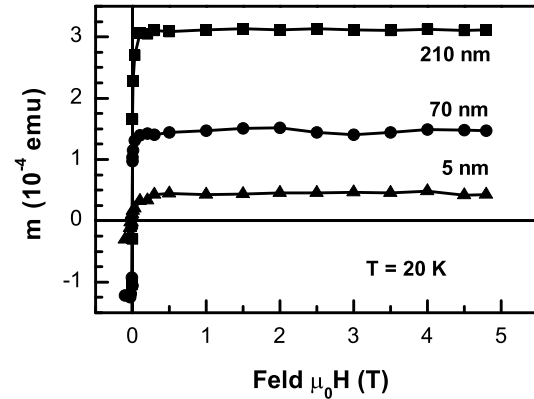
Abbildung 5.4: $1\,\mu\text{m} \times 1\,\mu\text{m}$ Höhenbild (AFM) und Linienscan der Oberfläche einer 5 nm dicken LSMO-Schicht zeigen Stufen einzelner Lagen von $\approx 4\,\text{\AA}$ Höhe. Der Querschnitt zeigt das Höhenprofil entlang der weißen Linie im Höhenbild (Pfeil).

Magnetisierungsverhalten

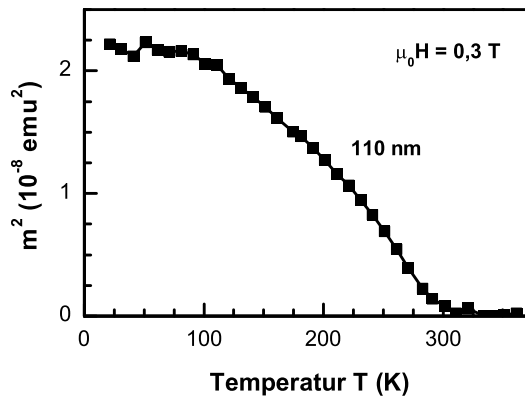
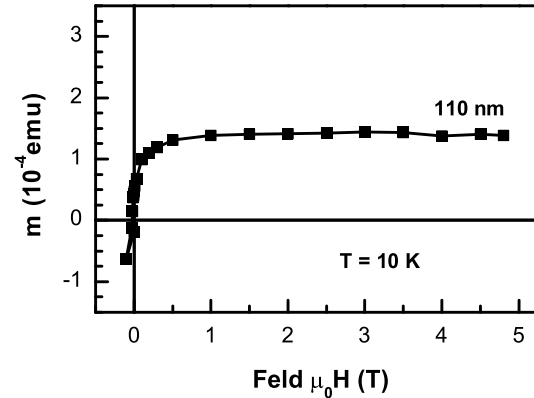
Das Magnetisierungsverhalten der hier untersuchten $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ - und $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten (Abbildung 5.5) ist für epitaktisch aufgewachsene Schichten typisch. Die magnetische Übergangstemperatur T_C nimmt mit abnehmender Schichtdicke ab. Bei LCMO ist $T_C = 188\,\text{K}$ in der 210 nm dicken Schicht, 183 K bei 120 nm und ca. 175 K bei 7 nm. In den LSMO-Schichten fällt T_C von 349 K (210 nm) auf 346 K (70 nm) und ist ungefähr 330 K bei 7 nm. In der 110 nm dicken LCeMO-Schicht ist $T_C = 300\,\text{K}$. Somit sind die Übergangstemperaturen von LCMO und LSMO im Vergleich zu den Volumenwerten mit abnehmender Schichtdicke reduziert: $T_{C,\text{Volumen}}^{\text{LSMO}} = 370\,\text{K}$ [Urushibara 1995] und $T_{C,\text{Volumen}}^{\text{LCMO}} = 190\,\text{K}$ [Schiffer 1995]. Die Abnahme von T_C mit abnehmender Schichtdicke wird auch in anderen Arbeiten (z.B. [Maurice 2002, Angeloni 2004] (LSMO) und [Walter 2000, Bibes 2002] (LCMO)) gefunden. Dies hat zwei Ursachen: zum Einen die Verringerung von T_C infolge einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle durch die epitaktische Spannung und zum Anderen den Einfluss der endlichen Schichtdicke bei sehr dünnen Schichten. Für LCeMO sind aus anderen Arbeiten keine Volumenwerte für T_C bekannt. Der hier gemessene Wert ist größer als das z.B. von Raychaudhuri et al. [Raychaudhuri 2003] bestimmte $T_C = 275\,\text{K}$ in dünnen Schichten. Dies kann an Druckspannungen in der Schicht oder an einer abweichenden Sauerstoffstöchiometrie liegen. Das magnetische Moment m der Schichten sättigt bei $\mu_0 H = 0,5\,\text{T}$ (Abbildungen 5.5 rechts). Die Sättigungsmagnetisierung für die 200 nm dicke LSMO-Schicht ist $\approx 80\,\text{emu/g}$ bei 10 K, für die dünneren Schichten kann kein Wert angegeben werden, weil die Unsicherheit der Volumenbestimmung des Kanals ($V = \text{Länge} \times \text{Breite} \times \text{Dicke} = 8\,\text{mm} \cdot 0,3\,\text{mm} \cdot d$) zu groß ist.

(a) T_C von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ 

(b) Sättigungsverhalten

(c) T_C von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ 

(d) Sättigungsverhalten

(e) T_C von $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ 

(f) Sättigungsverhalten

Abbildung 5.5: Temperatur- und Feldabhängigkeit des magnetischen Moments m der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanal-Schichten. Das Quadrat des magnetischen Moments $m^2(T)$ ist bei den dünneren Schichten in (a), (c) und (e) um den angegebenen Faktor überhöht aufgetragen. Der diamagnetische Anteil der Substrate ist in (b), (d) und (f) vom Messsignal abgezogen.

5.1.3 Ferroelektrische Schicht: $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$

Oberflächentopographie

Die Oberflächen der 530 nm dicken PZT Schichten haben eine sehr geringe Rauigkeit von $R_{rms} = 0,5$ nm, ein Rasterkraftbild einer PZT-Schicht in einer Feldeffekt-Struktur ist in Abbildung 5.6a zu sehen. Wurde zuvor an die Schicht ein elektrisches Feld angelegt, so bildet sich danach ein Muster der ferroelektrischen Domänen aus, das auch in der Höhenstruktur zu sehen ist, siehe Abbildung 5.6b. Dabei sind die Bildkanten entlang $[100]$ und $[010]$ ausgerichtet. Die Polarisierung der Domänen ist in $[001]$ - oder $[00\bar{1}]$ -Kristallrichtungen orientiert. Zum Abbau von Spannungen entstehen in der PZT-Schicht aber auch sogenannte 90° -Domänen mit einer Polarisationsrichtung in der Schichtebene [Ganpule 2000, Roytburd 2001]. Typischerweise ist dann an der Schichtoberfläche ein solches Nadelmuster der Domänenwände entlang $[100]$ und $[010]$ -Richtungen zu erkennen [Roleofs 2002].

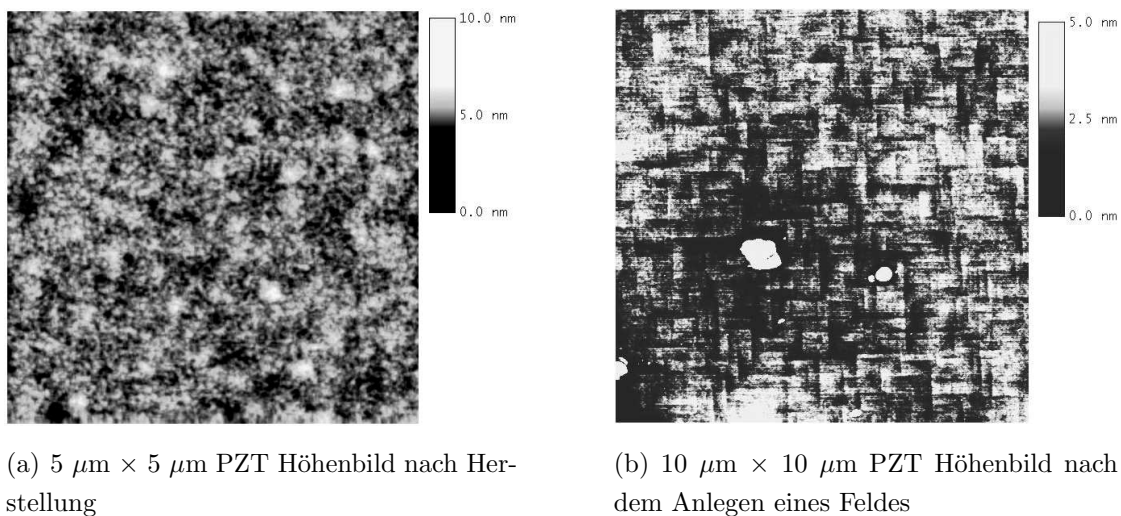


Abbildung 5.6: Höhenbilder (AFM) von 530 nm dicken PZT Schichten in einer Feldeffekt-Struktur. (a) ist der Zustand nach der Herstellung, nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes ist in (b) ein 90° -Domänenmuster zu erkennen.

Lokale piezoelektrische Eigenschaften Die lokale Polarisationsverteilung der Oberfläche ist in der Piezokraftaufnahme in Abbildung 5.7a zu sehen. Abgebildet sind die Anteile der Polarisierung senkrecht zur Probenebene nach dem Abrastern zweier Bereiche mit positiver und negativer Spannung (A: -13 V, B: $+13$ V am Cantilever). Man erkennt,

dass sich Bereiche in out-of-plane - Richtung remanent in zwei Zustände mit unterschiedlicher Polarisierung schalten lassen. Mit der Piezokraftmikroskopie (PFM) wird in den PZT-Schichten auch eine in-plane - Dehnung nachgewiesen. Dabei wird die *seitliche* Auslenkung der Cantilever-Spitze als Funktion gegenüber der an ihr angelegten Spannung bestimmt (Abbildung 5.7b). Die so durchgeführten Messungen bilden aber nur den *lokalen* inversen piezoelektrischen Effekt an der Probenoberfläche ab. Aus ihnen können keine quantitativen Aussagen über die globalen Eigenschaften der piezoelektrischen Dehnung in der Gesamtprobe getroffen werden.

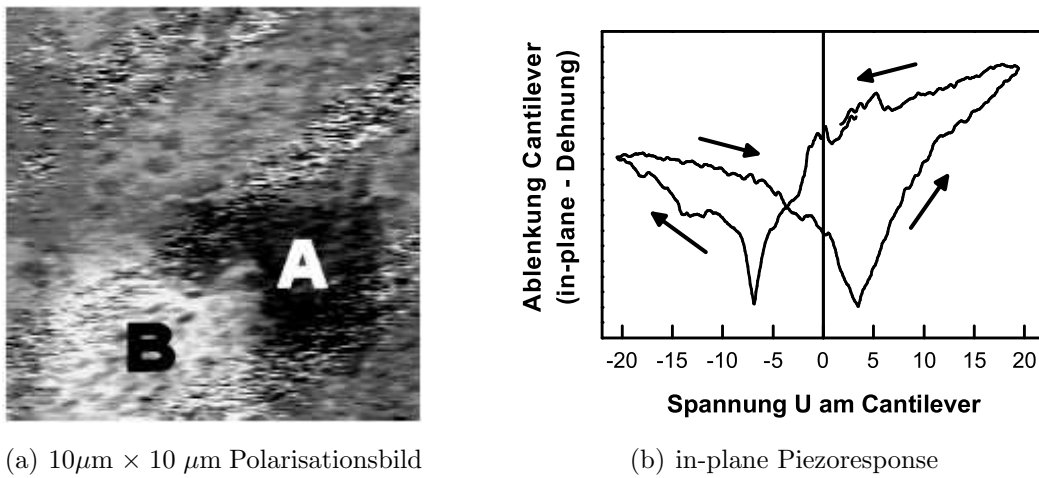


Abbildung 5.7: Lokale Polarisation (a) und lokale in-plane - Dehnungskurve einer 530 nm dicken PZT Schicht in einer Feldeffekt-Struktur. In (a) wurde der Bereich A mit negativer und B mit positiver Spannung geschaltet.

Elektrische Eigenschaften

Polarisationseigenschaften Beim Anlegen eines Feldes von $E = 73 \text{ kV/cm}$ ($U_{\text{Gate}} = 4 \text{ V}$) stellt sich in der PZT-Schicht eine Sättigungspolarisation von $P_S = 34 \mu\text{C/cm}^2$ ein. Die Polarisationskurve (siehe Abbildung 5.8a) zeigt das hysteretische Verhalten einer ferroelektrischen Schicht mit einem Koerzitivfeld von $E_C = 47 \text{ kV/cm}$ ($U_{\text{Gate}} = 2,5 \text{ V}$) und einer remanenten Polarisation von $P_R = 30 \mu\text{C/cm}^2$. Die Werte der remanenten Polarisation sind fast so groß wie in Sättigung. Die Proben haben bei einer Spannung von $U = 6 \text{ V}$ typische Kapazitäten C von 5 nF und damit Dielektrizitätskonstanten ϵ_r um 1300. Die an den hier untersuchten Schichten gefundenen Polarisationseigenschaften sind typisch für dünne PZT-Schichten [Kuffer 2000, Kanno 2003b]. Das Ermüdungsverhalten der Polarisation wird in einem Dauerversuch mit 10^9 sinusförmigen Spannungszyklen untersucht. Die

Polarisation nimmt dabei um 44% ab (siehe Abbildung 5.8b), was in Übereinstimmung mit dem Verhalten von PZT-Schichten mit Pt-Elektroden ist [Aoki 1996].

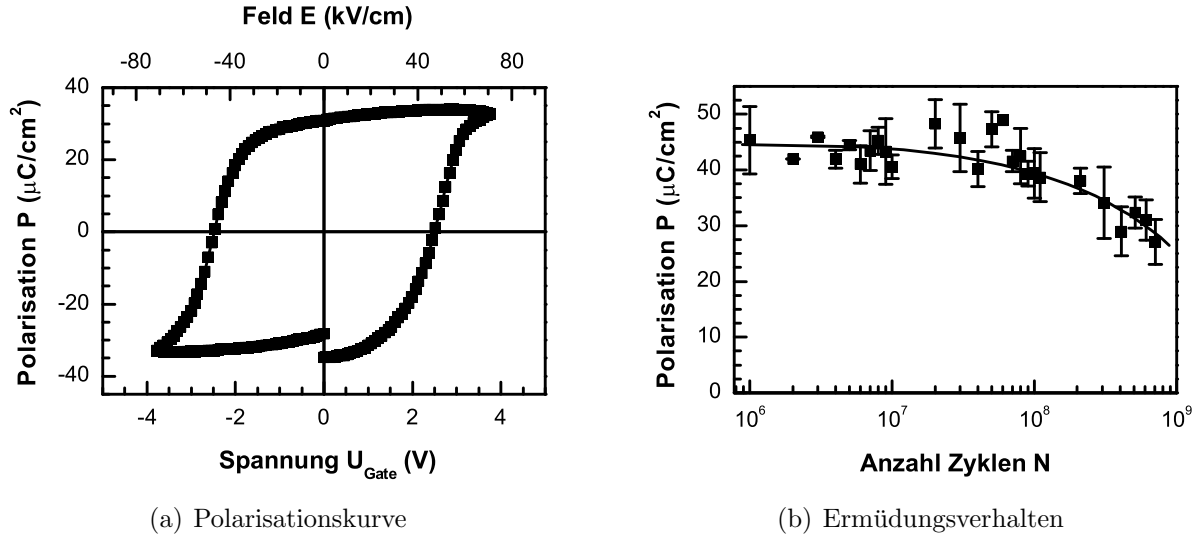


Abbildung 5.8: Kurve der elektrischen Polarisation einer 530 nm dicken PZT-Schicht (a) und Ermüdungsverhalten der Polarisation (b). (Die Polarisationskurve wurde automatisch zentriert, ihre Lücke ist ein Artefakt der Messung (siehe Kapitel 4.5).)

Leckstrom Dielektrische Schichten haben eine gewisse Leitfähigkeit, so dass beim Anlegen eines elektrischen Feldes auch ein Strom fließt. Auch das Vorhandensein einer Pyrochlorphase kann zu einem Leckstrom führen. Ein Beispiel für den Leckstrom I_{Leck} der PZT-Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Zwischen $-2 \text{ V} < U_{\text{Gate}} < +4 \text{ V}$ ist $|I_{\text{Leck}}| < 1 \text{ nA}$, er fällt aber bei $U_{\text{Gate}} = -4 \text{ V}$ auf -17 nA ab. Die Stromdichte (mit Fläche A) ist

$$\rho^{PZT} = \frac{I}{A} \approx \frac{0,1 \text{ nA}}{\pi(0,25 \text{ mm})^2} = 0,5 \text{ mA}/\text{m}^2. \quad (5.1)$$

Bei abnehmender Temperatur sinkt der Leckstrom schnell ab (siehe Inset von Abbildung 5.9). Ähnliche Leckströme in solchen Strukturen werden auch in anderen Arbeiten gefunden, z.B. [Tabata 1997, Zhao 2004]. Leckströme werden normalerweise auf Schottky-Emission an den Grenzflächen und Poole-Frenkel-Emission im Volumen zurückgeführt, was für PZT von Nagaraj et al. [Nagaraj 1999] untersucht wird. In der hier gezeigten Messung ist der Leckstrom hinreichend klein, um bei der Widerstandsmessung gut korrigiert werden zu können.

Die Messung der elektrischen Eigenschaften wird standardmäßig an allen zehn Transistor-Strukturen auf einem Substrat durchgeführt. Für weitergehende Messungen an den Feldeffekt-Transistoren werden Strukturen mit möglichst guten Polarisationsseigenschaften und niedrigem Leckstrom der PZT-Gateschicht ausgewählt.

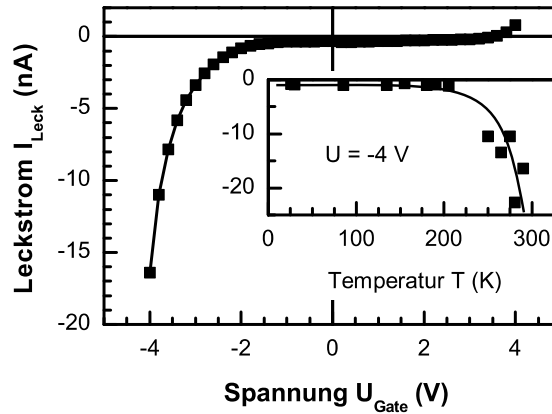


Abbildung 5.9: Leckstrom der PZT-Schicht in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur.

5.2 Transporteigenschaften im Schichtsystem

Im folgenden Abschnitt werden die Transporteigenschaften von Feldeffekt-Transistoren mit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kanälen unterschiedlicher Dicke miteinander verglichen und diskutiert. Widerstandsänderungen durch den elektrischen Feldeffekt werden im System LCMO in Abhängigkeit von der Kanaldicke diskutiert. Im System LSMO wird die Überlagerung des Feldeffektes mit piezoelektrisch induzierten Widerstandsänderungen beobachtet und dickenabhängig beschrieben. Das System $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ dient schließlich als weiteres Beispiel für ein Manganat mit dehnungsempfindlichen Transporteigenschaften, wobei allerdings dasselbe Vorzeichen der Ladungsträger wie für die anderen Manganate gefunden wird.

5.2.1 Feldeffekt-induzierte Transportänderungen in $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

Die Widerstandsänderungen in den LCMO-Kanälen aufgetragen gegenüber der am PZT-Gate angelegten Spannung sind in Abbildung 5.10a zu sehen. Dabei tritt dieselbe rechteckige Hystereseform auf, wie sie von der Polarisationskurve des Gates in Abbildung 5.8a

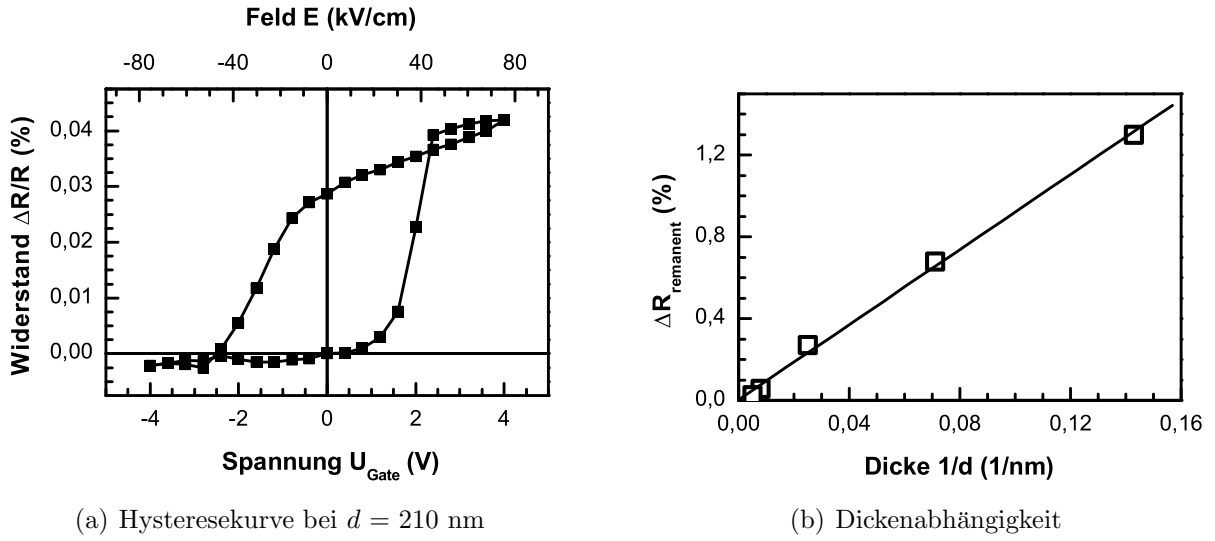


Abbildung 5.10: Widerstandsänderungen hervorgerufen durch den elektrischen Feldeffekt im LCMO-Kanal der Transistor-Strukturen bei 300 K.

bekannt ist: Bei positiver Gatespannung erhöht sich der Widerstand und bei negativer Gatespannung wird er kleiner. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten eines lochdotierten Leiters bei Änderung der Ladungsträgerdichte durch ein elektrisches Feld. Bei dem hier gezeigten System mit 213 nm dickem LCMO-Kanal beträgt der Unterschied der beiden remanenten Widerstandszustände (bei $U_{Gate} = 0$) $\Delta R_{remanent} = 0,03\%$. Die Widerstandsänderung bei Sättigung ist mit $\Delta R/R = 0,04\%$ noch etwas größer. Die Koerzitivfelder liegen bei +1,75 V und -1,25 V. Bei abnehmender Dicke des LCMO-Kanals nimmt $\Delta R_{remanent}$ proportional zu $1/d$ zu. In Abbildung 5.10b sind $\Delta R_{remanent}$ für $d = 7-213$ nm aufgetragen, im 7 nm dicken Kanal wird eine Widerstandsmodulation von 1,3% erreicht. Die absoluten Werte für die Widerstände R liegen bei Raumtemperatur zwischen 11 k Ω ($d = 210$ nm) und 400 k Ω (7 nm).

Abschätzung der Größe des Feldeffekts Der Widerstand der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schicht wird hier durch den elektrischen Feldeffekt (wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben) verändert. Insbesondere wird beim Vergleich der Polarisationshysteresekurve in Abbildung 5.8 mit der Widerstandshysteresekurve deutlich, dass der Widerstand etwa proportional zur elektrischen Polarisation verläuft. So sind die Koerzitivfelder fast gleich, allerdings ist die Form der Widerstandshysteresekurve bei positiven Gatespannungen etwas anders als die Polarisationskurve. Diese Übereinstimmung der Kurven finden auch Kanki et al. [Kanki 2003] und Zhao et al. [Zhao 2004].

Als Größe für die Widerstandsänderung erhält man bei der 7 nm dicken Schicht mit der Formel 2.1 [Kanki 2003] $\Delta R/R = 9\%$ (mit $P = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, dem Volumen der Einheitszelle $V_{\text{Einheitszelle}} = (0,4 \text{ nm})^3$, der Anzahl der Ladungsträger pro Einheitszelle $n = 0,2/V_{\text{Einheitszelle}}$ und der Elementarladung $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). Aus der Messung ergibt sich der halbe Wert von $\Delta R/R$, also $1,3\%/2 = 0,65\%$ für $P = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Das ist eine Größenordnung kleiner als die (grobe) Abschätzung, die eine Reihe von möglicherweise nicht erfüllten Bedingungen voraussetzt, wie in 2.1.2 dargestellt wird. Außerdem wird in der hier verwendeten Geometrie nur die Hälfte der für die Widerstandsmessung genutzten Länge des Manganatkanals von der Gateelektrode beeinflusst, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Aber die vorhergesagte $1/d$ - Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Schichtdicke d wird von den Messungen dieser Arbeit bestätigt, wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist.

Allerdings kann mit diesen Ergebnissen nicht geklärt werden, ob sich die Ladungsträgerdichte durch das elektrische Feld im Leiter *homogen* ändert (was zu Gleichung 2.1 führt), oder ob die Ladungsträgerdichte nur bis zu einer geringen Eindringtiefe von wenigen Einheitszellen beeinflusst wird, was auch auf ein $1/d$ - Verhalten hinausläuft.

In anderen Arbeiten werden zum Teil deutlich größere Änderungen des Widerstands festgestellt. Zhao et al. [Zhao 2004] finden in einem 50 nm dicken Kanal derselben Stöchiometrie ein $\Delta R/R = 10\%$ bei $P = 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ob dieser Unterschied z.B. durch die umgekehrte Schichtabfolge (LCMO auf dem PZT-Gate) oder durch die feinere Probenstrukturierung (Fotolithografie) erreicht wird, bleibt unklar.

Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit

Eine temperaturabhängige Widerstandskurve der 40 nm dicken Schicht (Abbildung 5.11) zeigt ein Maximum bei $T_C = 186 \text{ K}$. Dies liegt im Bereich des T_C - Wertes aus der Magnetisierungsmessung. Eine zeitgleich durchgeführte Messung des Widerstandes bei $U_{\text{Gate}} = \pm 5 \text{ V}$ zeigt, dass die Widerstandsänderung durch den Feldeffekt mit abnehmender Temperatur zunächst von $+1,2\%$ (290 K) auf $+0,2\%$ (270 K) abnimmt und ab 210 K bis auf 2% ansteigt (110 K). Das Widerstandsmaximum ist ganz leicht um etwa $+0,1 \text{ K}$ verschoben (siehe Inset).

Auch Wu et al. [Wu 2001] finden in einer $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ FET-Struktur zwar eine sehr große Widerstandsänderung des Kanals, aber keine Verschiebung der Übergangstemperatur. In anderen Arbeiten an Kanälen aus $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ und $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ geht jedoch eine Erhöhung der Löcherkonzentration mit einer Erhöhung der Übergangstemperatur einher [Hong 2003, Pallecchi 2003, Pallecchi 2004, Kanki 2003]. Eine Erhöhung der

Löcherkonzentration bedeutet hier das Anlegen einer negativen Spannung an die Elektrode. Damit ergibt sich auch ein verringerter Widerstand. Betrachtet man die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration in einer homogenen metallischen Phase im Manganat durch den Feldeffekt, so ist davon auszugehen, dass auch T_C beeinflusst wird. Ist jedoch eine Phasenseparation, also ein gemischter Zustand aus metallischer und isolierender Phase, vorhanden, so sollte T_C nicht beeinflusst werden [Wu 2001]. Wird die Löcherdichte durch das elektrische Feld vergrößert, so sammeln sich in einem gemischten Phasenzustand die Löcher an den Grenzflächen zwischen metallischen und isolierenden Bereichen an. Dadurch vergrößern sich nach diesem Modell die metallischen Phasenbereiche und durch verbesserte Perkolation sinkt der Widerstand.

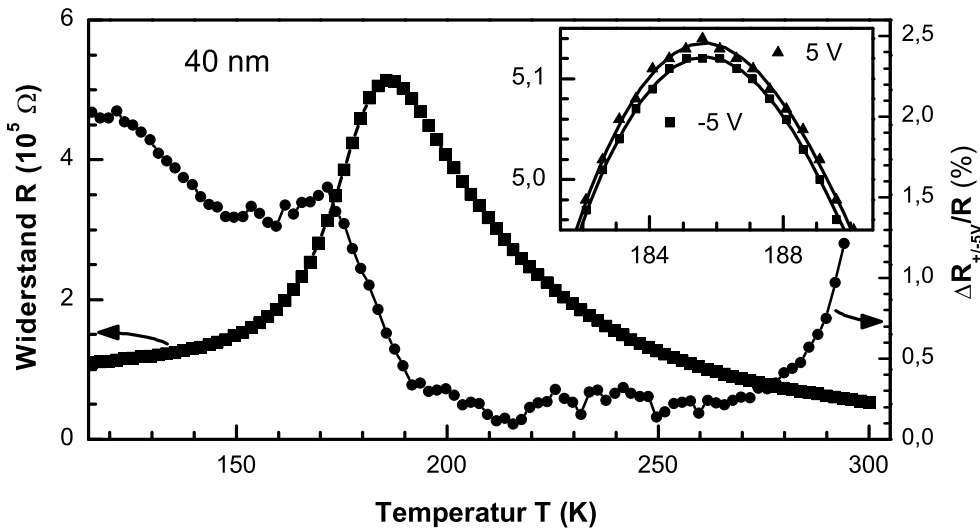


Abbildung 5.11: Temperaturabhängige Widerstandsmessung einer 40 nm $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ -Schicht und durch den Feldeffekt erzeugte Änderung bei $U_{\text{Gate}} = \pm 5$ V.

Das elektrisch isolierende Verhalten bei tiefen Temperaturen einer 7 nm dicken Schicht führt offenbar zu einer starken Zunahme der vom Feldeffekt erzeugten Widerstandsänderung (siehe Abbildung 5.12): Ist $\Delta R/R$ bei $T = 300$ K noch bei 0,5%, so steigt es stark und stetig bis auf 12% bei 120 K an. Hier wird der Feldeffekt jeweils bei Anlegen der Spannung $U_{\text{Gate}} = \pm 7,5$ V gemessen. Das Inset zeigt die Widerstandshysterese bei 120 K mit einer Differenz der remanenten Zustände von $\Delta R/R = 6\%$. Die remanenten Zustände bleiben bei tiefen Temperaturen um 100 K länger als 24 h ohne messbare Änderung des Widerstandes erhalten.

Die hier beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderung zeigt bereits klar, dass die einfache Näherung von Formel 2.1 versagt. Möglicherweise spiegelt

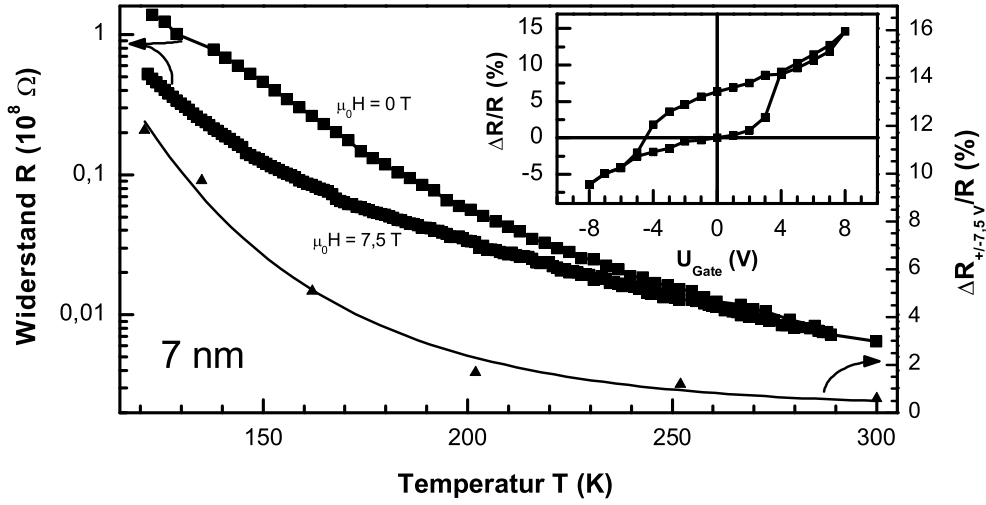


Abbildung 5.12: Temperaturabhängiger Widerstand einer 7 nm dicken $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schicht mit isolierendem Verhalten ohne Magnetfeld und bei $\mu_0 H = 7,5$ T. Die durch den Feldeffekt erzeugte Änderung wurde bei den remanenten Zuständen von $U_{\text{Gate}} = \pm 7,5$ V gemessen. Das Inset zeigt die Widerstandshysterese bei 120 K.

$\Delta R/R$ den (reziproken) Verlauf einer realen, temperaturabhängigen Ladungsdichte wider, die sich außerdem wahrscheinlich auf eine grenzflächennahe Schicht am Gate bezieht. Wenn man von der einfachen Näherung (Formel 2.1) absieht und stattdessen annimmt, dass sich das Verhalten (R , T_C) entsprechend der Änderung der Ladungsdichte verschiebt, ergibt sich auch bereits eine Temperaturabhängigkeit. Allerdings ergibt das nicht immer eine schlüssige Erklärung für das gemessene Verhalten.

Werden dieselben temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Feldeffekts im Magnetfeld durchgeführt, fällt zwar der Widerstand absolut durch den Magnetowiderstandseffekt ab, die Größe des Feldeffekts bleibt jedoch unberührt. Bei 150 K beträgt der Magnetowiderstand $R_{7,5\text{ T}}/R_0 = 0,26$. Im Rahmen der Verteilung von $\Delta R/R$ im Bereich von 3,6–4,0% liegen die Werte für die Messung ohne Feld und bei $\mu_0 H = 7,5$ T jedoch bei $\Delta R/R = 3,8\%$ übereinander. Im Rahmen der Messgenauigkeit beeinflussen sich Magnetowiderstand und elektrischer Feldeffekt also in dieser Probe nicht gegenseitig. Ein Ähnliches Verhalten finden Zhao et al. [Zhao 2004] in einer ähnlichen FET-Struktur mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kanal: Magnetowiderstand und Widerstandsänderung durch den Feldeffekt beeinflussen sich kaum.

5.2.2 Gitterdehnungsinduzierte Transportänderungen in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Ein grundsätzlich anderes Verhalten der Widerstandshysterese zeigen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanäle. Im Gegensatz zu der quadratischen Form der Hystersekurven von LCMO sind die Kurven dünner LSMO-Schichten schmetterlingsförmig.

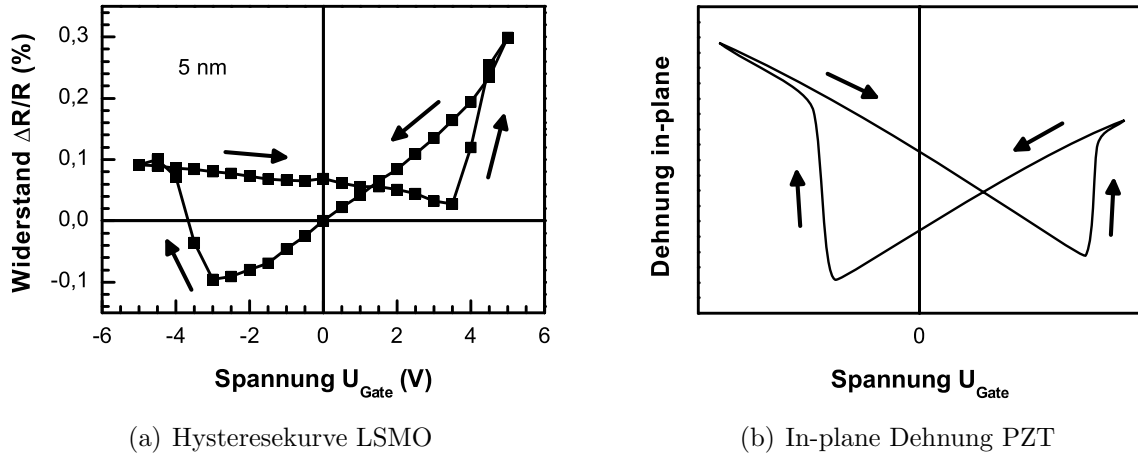


Abbildung 5.13: (a) Schmetterlingsförmige Widerstandshystereseurve einer Feldeffekt-Transistor-Struktur mit 5 nm dicker LSMO-Schicht. (b) Auslenkung der Spitze eines Cantilevers, der mit einer 2900 nm dicken, (001)-orientierten PZT-Schicht bedeckt ist (Daten reproduziert aus [Kanno 2003]). Die Auslenkung ist proportional zur in-plane Dehnung der Schicht (bei geänderten Vorzeichen).

Die Widerstandshystereseurve der 5 nm dicken LSMO-Schicht (siehe Abbildung 5.13a) ist schmetterlingsförmig und damit vom Prinzip her *achsensymmetrisch*, wie im Vergleich mit einer idealen Kurve in Abbildung 5.15b (1.) deutlich wird. Sie durchläuft eine Gesamtänderung des Widerstandes von 0,4% beim Variieren der Gatespannung zwischen -5 und $+5$ V. Der Widerstand steigt nach Erreichen der Koerzitivspannungen bei $-3,5$ V und $4,5$ V jeweils an, so dass für große negative wie auch positive Gatespannungen ein großer Widerstand erreicht wird. Auch bei den maximalen Gatespannungen ± 5 V steigt der Widerstand weiter an, obwohl die Polarisierung der PZT-Gateelektrode hier bereits gesättigt ist (Abbildung 5.8a). Die Kurve ist nicht vollständig symmetrisch, der Widerstand ist bei maximaler positiver Spannung etwa 0,2% höher als bei größter negativer Spannung. Außerdem sind die Koerzitivspannungen und der Überkreuzungspunkt der linear abfallenden Teile der Kurve um $\approx +1,5$ V verschoben.

Diese Widerstandsänderung kann nicht von dem elektrischen Feldeffekt hervorgeru-

fen werden, da dieser eine *punktsymmetrische* Hysteresekurve erzeugt (siehe Abbildung 5.15b (5.)). Dieser Effekt beruht vielmehr auf den piezoelektrisch erzeugten Dehnungen der $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ -Gateelektrode: Die piezoelektrisch erzeugte in-plane-Dehnung der epitaktisch auf der Manganatschicht aufgewachsenen Elektrode (siehe Abbildung 5.13b) führt zu einer Gitterverzerrung im LSMO und ändert so den elektrischen Transport (siehe 2.1.1). Somit wird die in-plane-Dehnungskurve der PZT-Schicht in der Widerstandskurve der LSMO-Schicht wiedergegeben. Der Widerstand ändert sich dabei näherungsweise proportional zu der angelegten Gatespannung, bis die jeweiligen Koerzitivfelder erreicht werden und ein 180° -Domänenschalten im PZT stattfindet.

In einer ähnlichen Feldeffekt-Transistor-Struktur mit $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$ -Kanal und PZT-Gate interpretierten erstmalig Tabata und Kawai [Tabata 1997] die achsensymmetrische Widerstandsmodulation als Effekt der Dehnung der Gateschicht. Allerdings werden dabei keine kompletten Hysteresekurven gemessen, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Tabata und Mitarbeiter finden in einem $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$ -Kanal bei 300 K jedoch eine wesentlich größere Widerstandsänderung von bis zu $\Delta R/R = 4\%$ bei ähnlichen Feldern wie in diesen Messungen ($E = 75 \text{ kV/cm}$). Ogale et al. [Ogale 1996] und Tanaka und Kawai [Tanaka 1999] finden mit anderen Kanal- oder Gateverbindungen auch derartige Widerstandsmodulationen, jedoch ebenfalls ohne Nachweis einer kompletten schmetterlingsförmigen Hysteresekurve.

Die Verschiebung der Hysteresekurve entlang der U -Achse kann durch ein grundsätzlich asymmetrisches Verhalten der PZT-Schicht begründet sein: Typischerweise zeigen PZT-Schichten mit unterschiedlichen Elektroden auf beiden Seiten eine verschobene Polarisationskurve. Weil die piezoelektrische Dehnung direkt von der Polarisation abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass die Dehnungskurve ebenfalls verschoben ist. Die Verschiebung kann mit einem internen elektrischen Feld der Schicht erklärt werden. Dies entsteht durch unterschiedliche elektrische Austrittsarbeiten an den verschiedenen Grenzflächen (in diesen Proben Pt/PZT und PZT/LSMO) und entsprechende asymmetrische Bandverbiegungen [Lee 1998]. Hinweise darauf wurden auch in Untersuchungen der lokalen dielektrischen Eigenschaften und Polarisationsseigenschaften an Grenzflächen von PZT-Schichten gefunden [Lu 2002, Eng 2004]. Als weitere Gründe für die Asymmetrie werden Raumladungszonen an den Grenzflächen [Lee 1996, Kanno 2003b] und ein Sauerstoffdefizit an der Grenzfläche zum Manganat [Wu 2004] diskutiert.

Mechanische Klemmung von Schicht und Substrat

Die LSMO- und die PZT-Schichten sind durch das 0,5 mm dicke Substrat mechanisch geklemmt und so in ihrer elastischen Bewegung stark beschränkt. Dies trifft besonders auf die nur reichlich zehn Elementarzellen dicke 5 nm-LSMO-Schicht zu. Dehnungen können zum einen über eine Biegung der gesamten Probe, also auch des Substrats auf die Schicht übertragen werden, oder anhand lokaler Gitterverzerrungen. Da die PZT-Elektrode mit 0,2% der Fläche nur einen kleinen Teil des Substrats bedeckt, kann davon ausgegangen werden, dass ein Biegemechanismus nachrangig ist. Insgesamt ist zu erwarten, dass die obenliegende piezoelektrische Schicht nur sehr kleine in-plane Gitterverzerrungen in die Manganatschicht übertragen kann. Wie anhand der modellhaften Skizze des Kristallgitters in Abbildung 5.14 klar wird, muss die in-plane-Dehnungsverteilung in dieser Feldeffekt-Transistor-Struktur als inhomogen angenommen werden, da die piezoelektrische Elektrode auch nur einen Teil des Manganatkanals bedeckt. In dem linken Bild ist der Zustand des Kanals im Querschnitt ohne elektrische Spannung U_{Gate} zu sehen, rechts ist schematisch die erwartete Verformung des Kristallgitters durch die piezoelektrisch erzeugten Dehnungen der Elektrode dargestellt. Dabei kann sogar davon ausgegangen werden, dass gleichzeitig Bereiche mit Dehnung und Stauchung (negativer Dehnung) im Kristallgitter entstehen: Unter der Elektrode wird das Manganatgitter in-plane gestaucht, während es daneben gedehnt wird. Nur so wird in großem Abstand ein relaxierter Gitterzustand erreicht, der als Randbedingung angenommen wird.

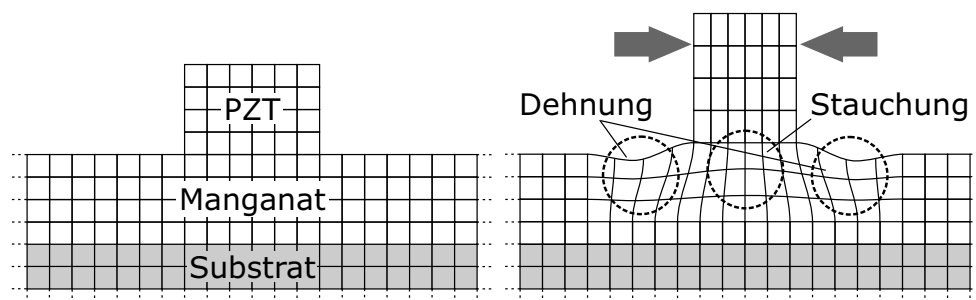


Abbildung 5.14: Schema zur Dehnungsverteilung im Kristallgitter der Feldeffekt-Transistor-Struktur im Querschnitt: links im relaxierten Zustand, rechts mit piezoelektrisch erzeugter Dehnung der PZT-Schicht (Gitterfehlpasungen zwischen den einzelnen Schichten und dem Substrat sind nicht berücksichtigt).

Aus Messungen an dünnen, homogen gedehnten LSMO-Schichten auf piezoelektrischen Substraten (siehe Kapitel 6) erhält man eine *positive* Abhängigkeit des Widerstandes von der Änderung S des in-plane Gitterparameters: $\Gamma = (\Delta R/R)/S \leq +200$. Um die Wider-

standsänderung von +0,2% des 5 nm LSMO-Kanals zu erreichen, ist daher eine homogene in-plane Dehnung von etwa $S = 10^{-3}\%$, also eine *Zunahme* des Gitterparameters nötig. Der Gitterparameter der PZT-Schicht sollte jedoch beim Anlegen eines Feldes durch den Piezoeffekt *abnehmen* und dies auch auf den Kanal übertragen. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Feldeffekt-Strukturen möglicherweise nicht die Stauchung des Manganatgitters *unter* der PZT-Schicht, sondern die Dehnung desselben *daneben* die Widerstandsänderung dominiert. Wird die absolute Längenänderung der 0,5 mm breiten Elektrode unter der Annahme der oben bestimmten homogenen Dehnung abgeschätzt, so erhält man $\Delta a = 5$ nm. Betrachtet man diesen Wert im Vergleich mit der geringen Dicke des Kanals von 5 nm, so kann daraus die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich das Substrat in gewissem Maß mitdehnt. Es ist zudem unbekannt, inwieweit sich eine stark inhomogene Dehnungsverteilung auf den lokalen und totalen Widerstand des Kanals auswirkt, so dass eine weitere quantitative Auswertung der Widerstandsmodulation in den Feldeffekt-Strukturen nicht erfolgen kann. Ein ähnlicher Wert von $S = 6 \times 10^{-3}\%$ für die maximale in-plane - Dehnung in dieser Art von geklemmten Si/PZT/LSMO - Strukturen wird auch in einer Finite-Elemente-Rechnung gefunden [Vidyarthi 2006]. Dabei wird allerdings davon ausgegangen, dass die PZT-Schicht das ganze (Silizium-)Substrat bedeckt und dieses durch die Dehnungen gebogen wird.

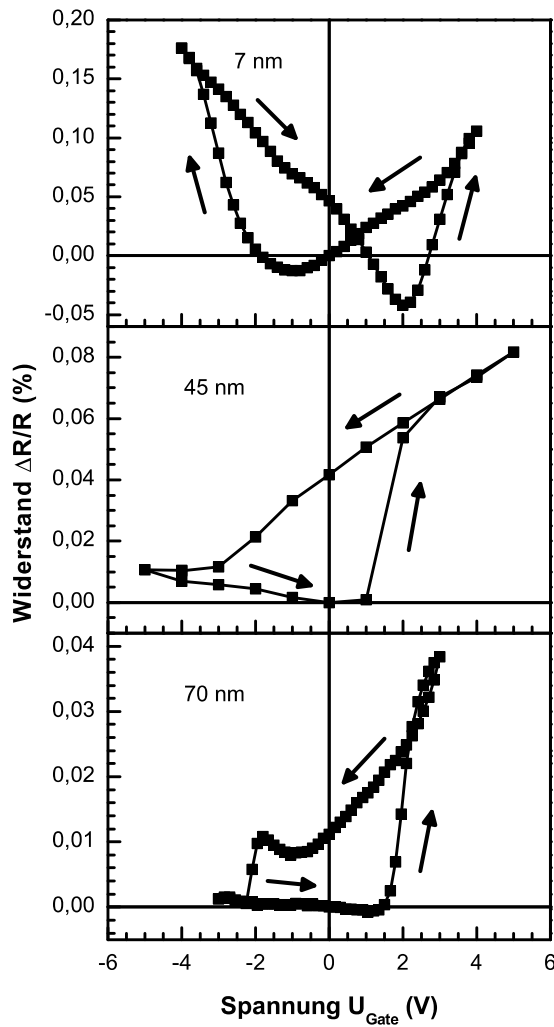
Übergang von Dehnungseffekten zum Feldeffekt

LSMO Untersucht man Widerstandskurven unterschiedlich dicker LSMO-Schichten, so findet man, dass sich die Form der Hysterese ändert, wie in Abbildung 5.15a zu sehen ist. Während die Hysteresekurve der 7 nm dicken Schicht auch eine schmetterlingsartige Symmetrie wie die der 5 nm-Schicht aufweist, ist die Kurve der 70 nm-Schicht fast rechteckig. Die dreiecksförmige Kurve der 45 nm-Schicht stellt eine Zwischenform dar. Die gesamte Widerstandsmodulation der 7 nm-Schicht beträgt 0,23%, aber hier wird der höchste Widerstand bei negativen Spannungen erreicht und ist 0,07% höher als bei maximaler positiver Gatespannung. Diese Kurve ist also genau andersherum „gekippt“ als die der 5 nm-Schicht, bei der der Widerstand bei positiver Spannung einen höheren Wert hat (siehe Abbildung 5.13a). Die Kurve der 45 nm-Schicht hat eine Gesamtmodulation von 0,08% und auch hier steigt der Widerstand sowohl bei hohen positiven als auch bei hohen negativen Spannungen weiter an. Die remanenten Zustände des Widerstands haben einen Unterschied von 0,04%. Bei der 70 nm-Schicht ist die Gesamtmodulation 0,04% und der Unterschied der remanenten Zustände 0,01%. Die absoluten Widerstände dieser LSMO-Kanäle bei Raumtemperatur sind zwischen $R = 370 \Omega$ ($d = 70$ nm) und $6,7 \text{ k}\Omega$ (7 nm).

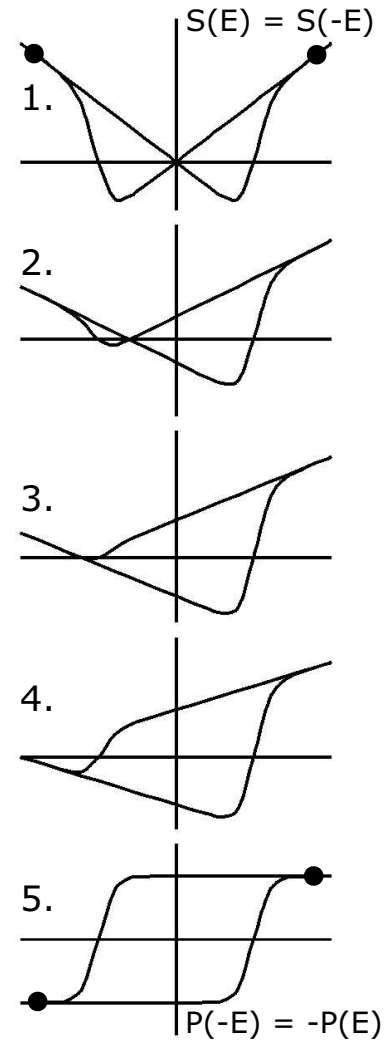
Eine derartige Änderung der Form der Hysterese läßt sich durch eine Überlagerung von Dehnungseffekten in dünnen Schichten, die schmetterlingsförmige Kurven erzeugen, und einem Feldeffekt in dickeren Schichten, der rechteckige Kurven erzeugt, erklären [Thiele 2005].

LCeMO Auch bei Strukturen mit $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanal tritt eine Überlagerung des Feldeffekts mit durch Dehnungen erzeugten Widerstandsänderungen auf, wie an der Form der Hystereseschleife in Abbildung 5.16 zu sehen ist.

Zur Diskussion der Ergebnisse (siehe Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4) sind die im folgenden Kapitelteil dargestellten Überlegungen zur Überlagerung der beiden Effekte nötig.



(a) Hysteresekurven LSMO



(b) Übergang

Abbildung 5.15: Widerstandshysteresekurven von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen verschiedener Schichtdicke (a). Eine gewichtete Addition der Schmetterlingsform und der quadratischen Form der Hysteresis veranschaulicht in (b) den Übergang zwischen den beiden Extremfällen.

5.3 Überlagerung von Feld- und Dehnungseffekt

Bereits von Tabata und Kawai [Tabata 1997] wird vorgeschlagen, in Feldeffekt-Transistor-Strukturen die Form der Abhängigkeit des Widerstands der Manganatschicht von der Gate-Spannung zur Identifikation von Feldeffekten und Dehnungseffekten zu nutzen. Die Autoren ordnen aber nur prinzipiell eine lineare Abhängigkeit des Widerstands vom angelegten Feld dem Feldeffekt zu (die Richtung des Feldes hat einen Einfluss auf den Widerstand) und eine quadratische Abhängigkeit (bei der die Richtung des Feldes keine Rolle spielt) einem Dehnungseffekt zu, ohne komplette Hysteresekurven zu analysieren. Eine Überlagerung beider Effekte wird nicht berücksichtigt.

5.3.1 Gewichtete Addition der Widerstandshysteresekurven

Die Änderung des Typs der Hysteresekurven von dünnen zu dicken Schichten lässt sich in erster Näherung durch die Annahme einer einfachen Überlagerung von dehnungsinduzierten und vom Feldeffekt erzeugten Widerstandsänderungen beschreiben. Tatsächlich ergibt eine gewichtete Addition der Kurven beider Effekte den Übergang wie er in der Simulation in Abbildung 5.15b zu sehen ist. Der hier dargestellte Verlauf zeigt in Kurve 1. die Form einer typischen in-plane-Dehnungskurve einer piezoelektrischen Schicht und in Kurve 5. die Form einer typischen Polarisationskurve einer ferroelektrischen Schicht mit gleichen Schaltfeldern¹. Aufgetragen sind die Dehnung S bzw. die Polarisation P in Abhängigkeit vom elektrischen Feld E . Deutlich wird hier die unterschiedliche Symmetrie der Effekte: Die Dehnungskurve hat die Achsensymmetrie $S(-E) = S(E)$ zu $S = 0$, während die Polarisationskurve die Punktsymmetrie $P(-E) = -P(E)$ zu $E = P = 0$ hat. Unter der Annahme, dass sich der Widerstand jeweils proportional zu S und E ändert, ergeben sich die in 2. bis 4. dargestellten Übergangsformen. Der Verlauf in 3. gibt die Form der Hysterese der 45 nm - Schicht in etwa wieder.

5.3.2 Ansatz zur quantitativen Separation der Effekte aus Hysteresekurven

Die Form der LSMO-Hysteresekurven lässt sich qualitativ durch eine Überlagerung von Dehnungs- und Feldeffekt erklären. Hier wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Anteile der jeweiligen Effekte an der Widerstandsmodulation vorgeschlagen [Dörr 2006].

¹Für die Erstellung dieser Kurvenformen wird eine *tangens hyperbolicus*-Funktion benutzt.

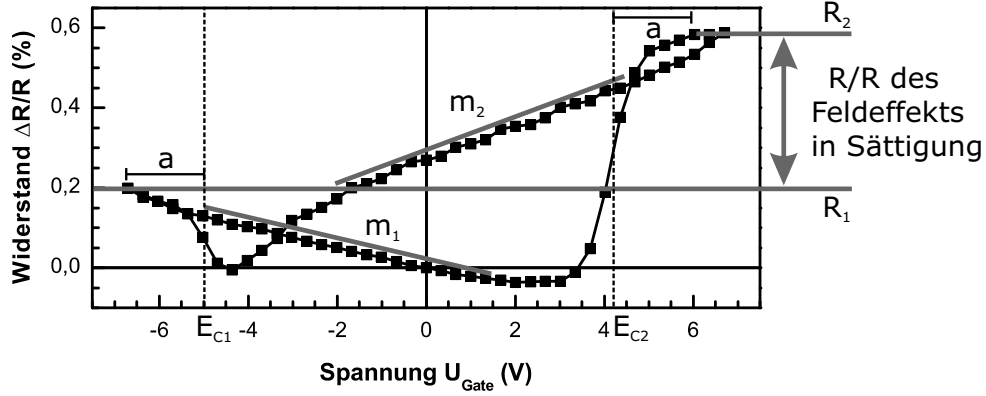


Abbildung 5.16: Hysteresekurve eines ≈ 100 nm dicken $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanals bei 200 K, der eine Überlagerung der von Feldeffekt und Dehnung erzeugten Widerstandsänderungen zeigt. Die Steigung der geraden Teilstücke ist ein Maß für den Dehnungseffekt, der Unterschied zweier Zustände bei großen Feldern $-E$ und $+E$ für den Feldeffekt.

- Die Größe des *Feldeffektes* F ist durch die Höhe der quadratischen Hystereseschleife gegeben, weil $R \propto P$. Zur Bestimmung seiner Größe wird im allgemeinen Fall der Abstand zweier Zustände in Sättigung genommen, oder genauer zweier Zustände R_1 und R_2 mit gleichem Abstand a zu den Koerzitivfeldern $E_{C1,2}$ (siehe Abbildung 5.16). Somit ist:

$$F = \frac{R_2 - R_1}{R_1}. \quad (5.2)$$

(Bei der in dieser Arbeit weiter vorne verwendeten Formel 4.6 für die Auswertung von Kurven mit reinem Feldeffekt wird der Unterschied der beiden remanenten Zustände genommen).

- Die Dehnung S beeinflusst den Widerstand. Als Größe für den *Dehnungseffekt* D dient die Steigung der linearen Teilstücke $m_{1,2}$ der Schmetterlingskurve, weil $R \propto S$. Weil die Steigungen nicht immer gleich groß sind, wird das arithmetische Mittel genommen:

$$D = \frac{m_1 - m_2}{2}. \quad (5.3)$$

Überlagern sich zwei Kurven wie in Abbildung 5.16 oder 5.15a, so wird deutlich, dass die beiden Teileffekte so immer separiert werden können. Auch durch die (als einfache

Addition angenommene) Überlagerung der Feldeffektkurve mit der Dehnungskurve läßt sich der Unterschied der Zustände R_1 und R_2 auf den Feldeffekt zurückführen, weil der spiegelsymmetrische Effekt der Dehnung hierzu keinen Beitrag leistet. Da die Kurve jedoch entlang der U -Achse verschoben sein kann, muss R dazu in gleichen Abständen a von den Koerzitivfeldern ausgewertet werden. Die Steigung der in der Feldeffektkurve in Sättigung waagerechten Teilstücke wird nur von dem nicht sättigenden Dehnungseffekt hervorgerufen.

5.3.3 Analyse der $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Hysteresekurven

Die Analyse der LSMO-Kurven aus den Abbildungen 5.15a und 5.13a ergibt unter Berücksichtigung der Überlegungen zur Hystereseseform folgendes:

- Der *Dehnungseffekt* tritt nur bei sehr kleiner Kanaldicke auf. Hier führt er zu deutlich größeren Widerstandsmodulationen als der Feldeffekt. Seine Größe ist $D_{5\text{nm}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ \%}/\text{V}$ und $D_{7\text{nm}} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ \%}/\text{V}$. In der 45 nm-Schicht erreicht er nur noch ein knappes Fünftel dieser Werte: $D_{45\text{nm}} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ \%}/\text{V}$. Experimente mit LSMO-Schichten auf piezoelektrischen Substraten (Abschnitt 6.3.1) zeigen, dass durch eine Verschiebung von T_C die Dehnungsempfindlichkeit des Widerstandes bei Raumtemperatur mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, was dieses Verhalten erklären kann. Außerdem führt möglicherweise die mit wachsender Schichtdicke zunehmende Rauigkeit der LSMO-Schichten zu einer verschlechterten Übertragung der mechanischen Dehnungen der PZT-Schicht in das Manganat und so zu einem verkleinerten Effekt. Da das Wachstum kohärenter Lagen in LSMO ab einer Schichtdicke von $\approx 30 \text{ nm}$ zu einem ausgeprägten Säulenwachstum übergeht [Walter 2004], ist zu vermuten, dass bei einer schlechten mechanischen Kopplung der Säulen untereinander nur wenig Dehnung der darauf aufgewachsenen PZT-Schicht übertragen werden kann.
- Der *Feldeffekt* wächst von $F_{70\text{nm}} = 0,04\%$ auf $F_{45\text{nm}} = 0,065\%$ in den beiden dickeren Kanälen an, wobei diese Werte sehr gut die $1/d$ -Abhängigkeit des Effekts wiedergeben. Für die beiden dünnen Kanäle trifft diese Abhängigkeit jedoch nicht mehr zu: $F_{7\text{nm}} = -0,07\%$ und $F_{5\text{nm}} = 0,2\%$ erhält man aus den Kurven und $F \approx 0,5\%$ aus einer Extrapolation der Werte der dickeren Schichten. Zwar ist die Bestimmung der Schichtdicke bei so dünnen Schichten immer mit einem recht großen Fehler behaftet, aber ein *Vorzeichenwechsel* des Effekts kann damit nicht erklärt werden. Offenbar wird der Feldeffekt in sehr dünnen LSMO-Kanälen unterdrückt. Generell ist der Feldeffekt in diesen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen sehr klein, was im Vergleich mit

den $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kanälen deutlich wird, in denen bei gleicher Dicke eine etwa zehnmal größere Widerstandsänderung beobachtet wird. Dieses Verhalten kann mit dem Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (siehe Abbildung 1.3) erklärt werden: bei $x = 0,3$ Dotierung ist ein Plateaubereich optimaler Dotierung mit maximalem T_C . Kleine Änderungen der Ladungsträgerdichte haben also nur kleine Auswirkungen auf den Magnetismus und den elektrischen Widerstand. Im Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ hingegen befindet sich die Dotierung $x = 0,2$ an einer Stelle mit maximaler Steigung der T_C -Kurve, so dass hier größere Effekte zu erwarten sind. Tatsächlich kann das Phasendiagramm dünner Schichten durch Dehnungen beim epitaktischen Aufwachsen auf dem Substrat anders sein als das von Volumenproben. Zudem kann die Oberflächenterminierung auf beiden Seiten der LSMO-Schicht eine zusätzliche Ladungsdichte an den Grenzflächen hervorrufen [Ohtomo 2004]. Trotzdem scheint keines dieser Phänomene das Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten LSMO-Kanäle deutlich gegenüber dem aus dem Phasendiagramm der Volumenprobe bekannten zu ändern, also zu einem größeren Feldeffekt führen. Die ungewöhnliche Abhängigkeit des Feldeffektes von der Kanaldicke bei $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen kann daher noch nicht abschließend geklärt werden.

5.3.4 $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$: elektronen- oder lochdotiert?

In den perowskitischen Lanthanmanganaten der Formel $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ mit einem Alkalimetall A (Ca, Sr), wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, ist der Ladungszustand von Mn gemischt aus Mn^{3+} und Mn^{4+} . Das Verhältnis von Mn^{3+} zu Mn^{4+} hängt stark von der Dotierungsstärke x des zweiwertigen Kations A^{2+} ab. Wird das zweiwertige Kation durch ein vierwertiges (z.B. Ce) ersetzt, so kann ein Mischzustand aus Mn^{2+} und Mn^{3+} erwartet werden [Raychaudhuri 1999, Li 1999]. Es stellt sich die Frage, wie sich der elektrische Transport und das magnetische Verhalten gegenüber der zweiwertigen Dotierung verhält [Chang 2005].

In verschiedenen Arbeiten mit Röntgenabsorptionsspektroskopie, Photoemission und Tunnelbarrieren wurden Transporteigenschaften und elektronische Struktur von LCeMO bereits untersucht [Mitra 2001, Mitra 2003, Mitra 2003b, Raychaudhuri 2003, Han 2004, Lin 2004]. Dabei wird gefunden, dass ein gemischter Ladungszustand des Mn aus Mn^{2+} und Mn^{3+} vorliegt und damit bestätigt, dass das System nicht wie bei der Dotierung mit einem zweiwertigen Kation *lochdotiert*, sondern *elektronendotiert* ist. Die Ergebnisse sind jedoch nicht alle konsistent, so dass die Frage nach der Art der Ladungsträger ungeklärt bleibt.

Der Feldeffekt bietet in den hier untersuchten Strukturen eine ideale Sonde, um die Art der Ladungsträger zu identifizieren, weil das Vorzeichen der Widerstandsänderung im LCeMO-Kanal direkt von der Art der Ladungsträger abhängt. An der Widerstandskurve des LCeMO-Kanals in Abbildung 5.16 ist (neben der Überlagerung durch einen Dehnungseffekt) eindeutig abzulesen, dass sich beim Anlegen einer positiven Spannung an die Gateelektrode ein hoher und beim Anlegen einer negativen Spannung ein niedriger Widerstandszustand einstellt. Damit ist $F = +0,35\%$ und hat dasselbe Vorzeichen wie in den LCMO- und LSMO-Kanälen. Dies zeigt eindeutig (siehe dazu auch Kapitel 2.1.2), dass in dem hier untersuchten dünnen $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanal die beweglichen Ladungsträger (innerhalb der Eindringtiefe des Feldes) Löcher sind. Bei einer Elektronendotierung müsste sich bei einer negativen Gatespannung ein hoher Widerstand einstellen und damit F negativ sein. Mittels XPS-Messungen des Ladungszustands der Mn-Ionen an LCMO und LCeMO wurde unlängst festgestellt, dass sich in beiden Verbindungen ein Mischzustand aus $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ oder $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ herstellen lässt, indem der Sauerstoffgehalt verändert wird [Beyreuther 2006]. Das bedeutet, dass LCeMO und LCMO sowohl elektronen- als auch lochdotiert sein können. In Hallmessungen finden Chang et al. [Chang 2005] auch, dass die Ladungsträger in LCeMO Löcher sind, ihre Konzentration ist jedoch wesentlich geringer als in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

5.3.5 Anwendung auf temperaturabhängige Messungen

Das Verfahren zur Trennung von Feld- und Dehnungseffekten auf den Widerstand der Manganatkanäle wird im Folgenden genutzt, um die Größe beider Effekte in Abhängigkeit von der Temperatur T zu untersuchen. Dazu muss aber auch die Temperaturabhängigkeit der Polarisation P der PZT-Schicht berücksichtigt werden: Mit abnehmender Temperatur werden nämlich die Sättigungspolarisation P_S und die remanente Polarisation P_R bei konstantem Feld E kleiner und die Koerzitivfelder E_C größer. In Abbildung 5.17a ist zu sehen, dass die Gatespannung U_{Gate} von 4,5 V bei 300 K auf 12,5 V bei 50 K vergrößert werden muss, um eine konstante Sättigungspolarisation von $P_S = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zu erhalten. Bei jeder der drei untersuchten Feldeffekt-Strukturen wird diese Abhängigkeit bestimmt. Dann werden die Widerstandskurven mit konstantem P_S bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Die Größe der piezoelektrischen Dehnung der PZT-Schicht kann hier sehr grob als temperaturunabhängig abgeschätzt werden: Nach Zhang et al. [Zhang 1994] und Grupp und Goldmann [Grupp 1997] nimmt die piezoelektrische Konstante d_{zx} für $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ proportional mit der Temperatur ab. Sie erreicht bei 50 K etwa 30–50% des Wertes von 300 K. Bei den hier durchgeführten Messungen wird jedoch die Spannung bei

gleicher Temperaturänderung zum Ausgleich der abnehmenden Polarisierung etwa um den Faktor 3 erhöht (Abbildung 5.17a). Damit wird die Abnahme von d_{zx} (siehe Gleichung 2.3) kompensiert, so dass in etwa gleiche absolute Dehnungen zu erwarten sind.

Die Anteile von Widerstandsänderungen durch den Feldeffekt $F = \Delta R/R$ und durch den Dehnungseffekt D (Formel 5.3) auf den Widerstand in LSMO, LCMO und LCeMO-Kanälen sind in 5.17b–d zu sehen. Es werden Strukturen ausgewählt, die möglichst große Gesamteffekte zeigen.

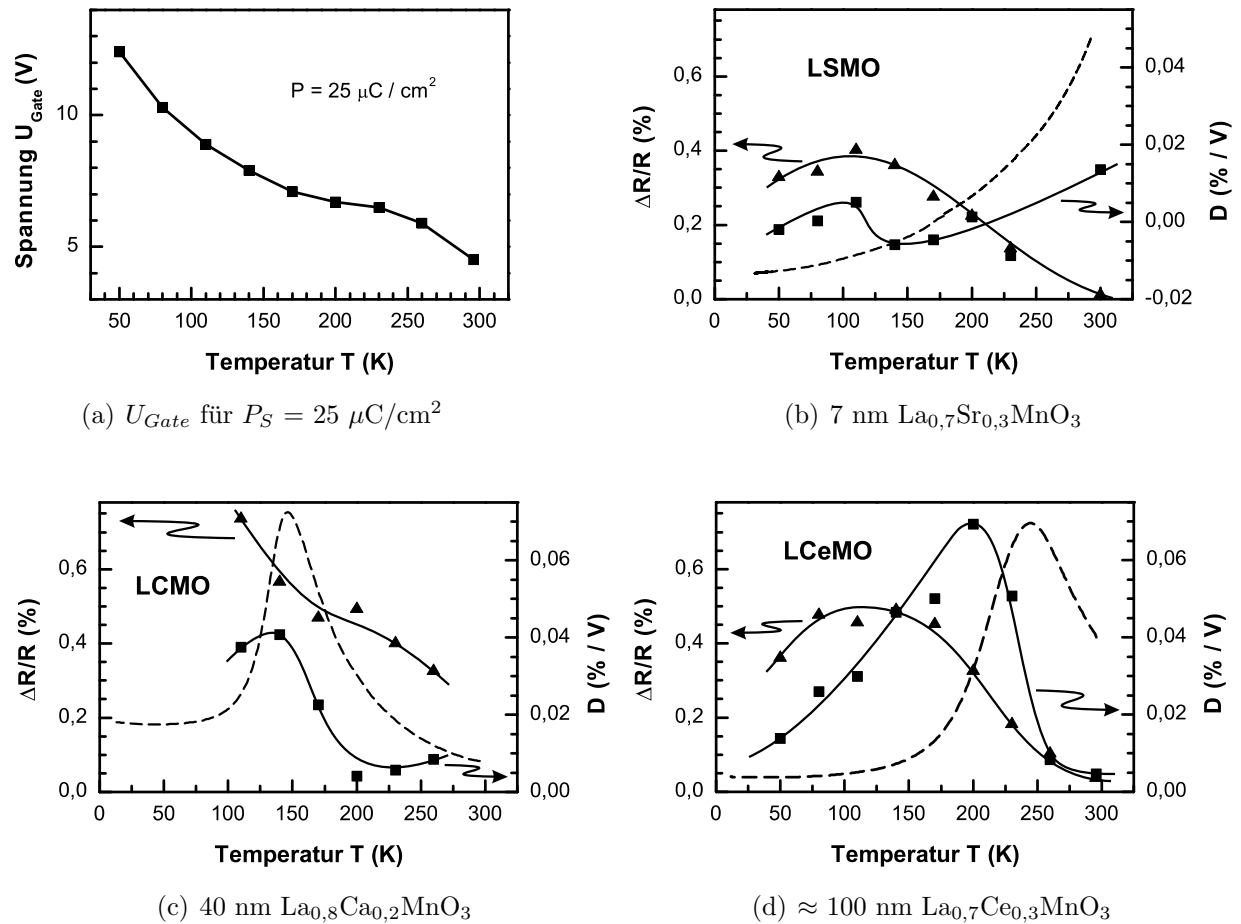


Abbildung 5.17: Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen Polarisierung P der PZT-Gateelektrode (a) und (b–d) Temperaturabhängigkeit von Feldeffekt und durch Gitterverzerrung erzeugte Widerstandsänderungen in den verschiedenen Mangatsystemen bei $P_S = \text{konstant}$. In den Hintergrund der Diagramme ist gestrichelt ohne eigene Ordinate die jeweilige $R(T)$ -Kurve der Mangatkanäle gelegt.

Die durch Dehnungen erzeugten Widerstandsänderungen sind hier als Steigung D in der Einheit $\frac{\%}{\text{V}}$ aufgetragen. Ihr Wert muss also mit der jeweiligen Spannung (beispielsweise

$U_{Gate} = 5 \text{ V}$) multipliziert werden, um die tatsächliche Amplitude in der Hysteresekurve zum Vergleich mit der Amplitude des Feldeffektes $\Delta R/R$ zu erhalten.

Bei der Charakteristik des 7 nm dicken $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanals in Abbildung 5.17b ist zu sehen, dass der Feldeffekt bei Raumtemperatur fast vollständig unterdrückt wird, während der Dehnungseffekt mit $D = 0,015\%/V$ groß ist. Mit sinkender Temperatur nimmt der Widerstand ab und D fällt bei $\approx 250 \text{ K}$ auf 0 ab, während $\Delta R/R = 0,4\%$ auf ein Maximum bei 110 K steigt. Im 40 nm dicken $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kanal hat der Widerstand ein Maximum bei 146 K und es steigen sowohl D (von 0,01 auf 0,04%/V) als auch $\Delta R/R$ (von 0,3 auf 0,55%) beim Abkühlen von 260 K auf 140 K an. Während D hier ein Maximum hat, steigt $\Delta R/R$ weiter mit fallender Temperatur an. Der $\approx 100 \text{ nm}$ dicke $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanal hat ein Widerstandsmaximum bei 240 K. $\Delta R/R$ und D steigen beide von 0,04% bzw. 0,05%/V bei 300 K mit fallender Temperatur. D hat mit 0,07%/V ein Maximum bei 200 K und fällt auf 0,01%/V bei 50 K. $\Delta R/R$ hat ein Maximum bei 125 K (0,47%) und fällt mit abnehmender Temperatur auf 0,36% (50 K).

Abgesehen davon, dass der weitere Verlauf von $\Delta R/R$ im LCMO-Kanal für $T < 100 \text{ K}$ unbekannt ist, ist in diesen Messungen der vom Feldeffekt erzeugte Anteil im Temperaturbereich von 100 bis 125 K in allen Schichten maximal. Insbesondere wird kein Zusammenhang mit dem Widerstandsmaximum und damit der Übergangstemperatur gefunden. Das Maximum der Widerstandsmodulation durch den Feldeffekt wird jedoch in der Nähe des Metall-Isolator-Phasenübergangs erwartet [Zhao 2004]. Dieses Verhalten wird durch folgende Hypothese erklärt: Das elektrische Feld dringt nur bis zu einer Tiefe von λ in die Kanalschicht ein. Somit wird auch nur der Widerstand R_λ dieser Oberflächenschicht vom Feldeffekt beeinflusst, der Rest des Kanals mit R_{Rest} nicht. Der gemessene Gesamtwiderstand R des Kanals ist dann bestimmt durch die Parallelschaltung der Widerstände:

$$R = \left(\frac{1}{R_\lambda} + \frac{1}{R_{Rest}} \right)^{-1}. \quad (5.4)$$

Dabei hat der Grenzflächenbereich bis zur Tiefe λ typischerweise einen höheren spezifischen Widerstand und ein niedrigeres T_C^* als der Rest des Kanals. Die gemessene Widerstandsänderung $\Delta R/R$ bei den Feldeffektmessungen wird also nur von der Modulation von R_λ des Oberflächenbereichs hervorgerufen. Somit ist das Maximum von $\Delta R/R$ bei $T_C^* \ll T_C$. Ist der spezifische Widerstand der Oberflächenschicht sehr viel größer als der Rest des Kanals, so hat seine Modulation ΔR_λ wenig Einfluss auf R . Dies kann den geringen Wert von $\Delta R/R$ der LSMO-Kanäle erklären.

Der Dehnungseffekt D hingegen hat sein Maximum in allen drei Systemen etwas unterhalb der Übergangstemperatur. Hier ist das Verhalten in der LSMO-Schicht aber nicht

vollständig geklärt, weil ihr T_C bei 346 K außerhalb des Messbereiches liegt.

5.4 Fazit

Die hier durchgeführten Experimente an Feldeffekt-Transistor-Strukturen mit Manganatkanal zeigen zunächst, dass in solchen epitaktisch gewachsenen Strukturen ungestörte ferroelektrische und ferromagnetische Eigenschaften in der jeweiligen Schicht vorhanden sind. Die Effekte, die durch die Kopplung der beiden Schichten entstehen, lassen sich zu folgenden zentralen Ergebnissen zusammenfassen:

Die Kopplung beruht auf den beiden Mechanismen eines elektrischen Feldeffekts an der Grenzfläche der (beiden) Schichten und eines piezoelektrisch verursachten Dehnungseffekts.

Der Widerstand der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kanäle wird stärker durch den Feldeffekt beeinflusst. Die Widerstandsänderung ist proportional zur elektrischen Polarisierung und umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Ihre Abhängigkeit von der Schichtdicke $1/d$ lässt sich mit dem Modell von Kanki et al. [Kanki 2003] beschreiben. Die Widerstandsmodulation in LCMO ist allerdings mit 1,3% bei Raumtemperatur sehr klein. Bei tieferen Temperaturen können hingegen Widerstandsänderungen bis zu 6% erreicht werden. Durch die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT-Gateelektrode entstehen remanente Widerstandszustände.

In $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kanälen können Widerstandsänderungen hervorgerufen durch piezoelektrisch erzeugte Gitterdehnungen identifiziert werden. Sie überlagern sich mit dem Feldeffekt. Für die Überlagerung von Feldeffekt und Dehnungseffekt wird ein Modell vorgeschlagen, das zur Trennung der Widerstandsänderungen geeignet ist. Der Schlüssel zur Identifikation der Dehnungseffekte liegt dabei in der Form der Widerstandshystereseschleifen. Zwar unterscheidet sich die Symmetrie von Feldeffekt und Dehnungseffekt hinsichtlich der Richtung des elektrischen Feldes, aber nur anhand der Untersuchung von kompletten Hysteresekurven lassen sich deren Anteile trennen.

Anhand piezoelektrischer Schichten können in den hier untersuchten Feldeffekt-Transistor-Strukturen nur sehr kleine Dehnungen in die Manganatschichten übertragen werden. Die durch Dehnungen erzeugten Widerstandsänderungen in den LSMO-Schichten liegen im Bereich von 0,5%. Die dazugehörigen Dehnungen haben die Größenordnung von $10^{-3}\%$, aufgrund des vermutlich stark inhomogenen Dehnungszustands ist eine weitergehende quantitative Interpretation schwierig.

Im nachfolgenden Kapitel 6 wird untersucht, wie mit piezoelektrischen Substraten große, *homogene* Dehnungen in LSMO-Schichten eingebracht werden können.

6 Piezoelektrische Substrate mit magnetischer Schicht

Große, homogene Dehnungen können am besten mit piezoelektrischen Substraten in dünne Manganatschichten eingebracht werden. Wie aus Kapitel 5 bekannt ist, sind dünne piezoelektrische Schichten nur bedingt hierzu geeignet, weil die Klemmung an das Substrat nur kleine Dehnungen zulässt und möglicherweise eine inhomogene Dehnungsverteilung entsteht. In diesem Kapitel werden Experimente mit epitaktisch gewachsenen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten beschrieben, die auf einkristallinen, piezoelektrischen Substraten vom Typ $0,72 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,28 \text{ PbTiO}_3$ abgeschieden sind. Die Verwendung von PMN-PT als Substrat für das Wachstum epitaktischer Schichten [Thiele 2005b] wird erstmalig untersucht. Zunächst werden die piezoelektrischen Dehnungseigenschaften der PMN-PT - Substrate charakterisiert und dann das Schichtwachstum der LSMO-Schichten auf diesem Substrattyp untersucht. Danach folgen dehnungsabhängige Messungen der Eigenschaften der LSMO-Schichten unter Ausnutzung der piezoelektrischen Dehnung des Substrats: Transport, Magnetotransport und magnetische Ordnung. Die dehnungsabhängige Verschiebung der magnetischen Ordnungstemperatur wird anhand eines Modells von Millis et al. quantitativ untersucht [Millis 1998]. Abschließend findet noch ein kurzer Vergleich mit weiteren erstmalig auf PMN-PT epitaktisch abgeschiedenen Manganatschichten statt.

6.1 Piezoelektrische Dehnungseigenschaften der PMN-PT Substrate

6.1.1 Gitterdehnung

Out-of-plane Die out-of-plane Gitterdehnung $\Delta c/c$ eines PMN-PT - Plättchens ist in Abbildung 6.1a als Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Messung [Levin 2006] zu sehen. Der Gitterparameter steigt beim Anlegen eines Feldes von $E = 5 \text{ kV/cm}$ ($U_{\text{Piezo}} = 250 \text{ V}$) von $4,025$ auf $4,0285 \text{ \AA}$ an. Das entspricht einer Änderung von knapp $0,1\%$, wobei der Anstieg fast proportional zum Feld verläuft und für positive und negative Felder gleich ist. Eine Hysterese ist in dieser Messung trotz vollständiger Messung der Schleife nicht zu erkennen.

In-plane In Abbildung 6.1b ist die in-plane - Dehnung $S = \Delta a/a$, also die Querkontraktion eines PMN-PT - Plättchens zu sehen, die mittels Laserinterferometrie bestimmt wird. Beim Anlegen eines Feldes von $E = 5 \text{ kV/cm}$ wie bei der out-of-plane - Messung werden hier $-0,06\%$ Dehnung (Stauchung) erreicht, bei $E = 10 \text{ kV/cm}$ bis zu $-0,11\%$. Zusammen mit der out-of-plane - Dehnung deutet dies auf eine Volumenabnahme des Kristalls bei angelegtem Feld hin. Die in-plane - Dehnungskurve zeigt eine deutliche Hysterese mit Schaltfeldern bei $\pm 2 \text{ kV/cm}$, so dass fast lineare Teilstücke $E \propto S$ mit $\Delta S = 0,15\%$ auftreten. Der Zusammenhang zwischen Feld und Dehnung ist so in der proportionalen Näherung mit einem Dehnungskoeffizienten:

$$S_{in-plane}(E) = -0,011\% \text{ cm kV}^{-1} \cdot |E| . \quad (6.1)$$

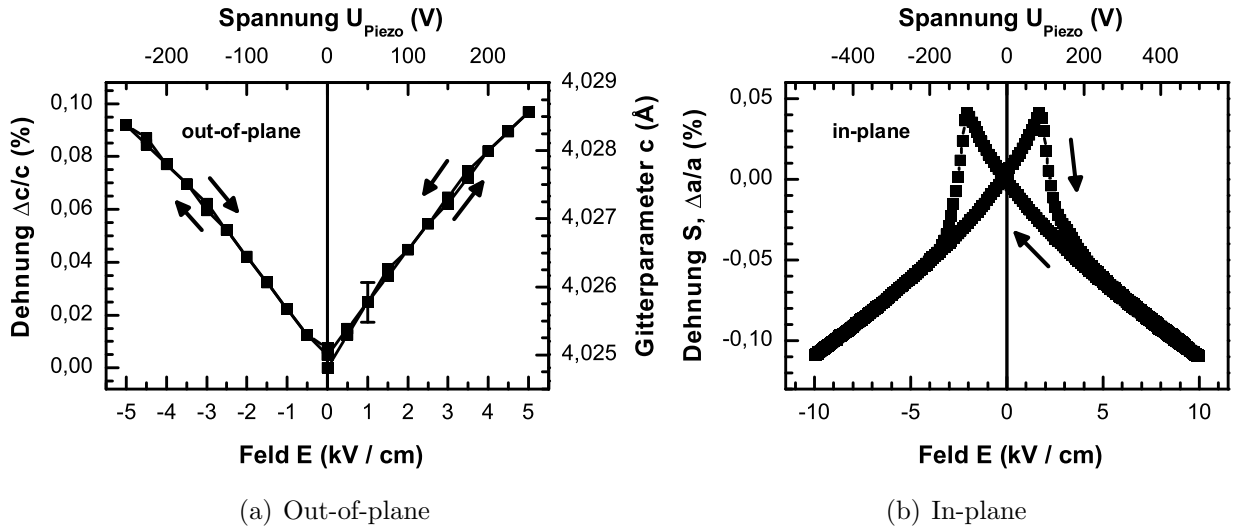


Abbildung 6.1: Dehnungskurven der piezoelektrischen PMN-PT - Substrate in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.

Möglicherweise ist das mikroskopische Dehnungsverhalten des Kristalls (das durch die röntgendiffraktometrische Methode bestimmt wird) im Gegensatz zur makroskopisch bestimmten Dehnung anders. Dies würde erklären, warum in Abbildung 6.1a im Gegensatz zu Abbildung 6.1b keine Hysterese auftritt.

6.1.2 Elektrische Eigenschaften

Polarisationsmessungen an PMN-PT - Substraten zeigen eine Sättigung von $P = 8 \mu\text{C/cm}^2$ bei einer Spannung von $U_{Piezo} = 100 \text{ V}$. Die Koerzitivfelder liegen bei $1,3 \text{ kV/cm}$, das

entspricht $U = 65 \text{ V}$ (siehe Abbildung 6.2a). Der Leckstrom durch das Substrat kann der $I(U)$ -Charakteristik (Abbildung 6.2b) entnommen werden. Bei einer Spannung von 400 V steigt der Strom auf etwa $0,6 \mu\text{A}$ an. Die Stromdichte ist $\rho^{PMN-PT} = I/A = 0,6 \mu\text{A}/(5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}) = 0,04 \text{ A/m}^2$. Dieser Leckstrom ist niedrig genug, um bei der verwendeten Messmethode keinen Einfluss auf die Widerstandsmessung der Manganatschicht zu haben.

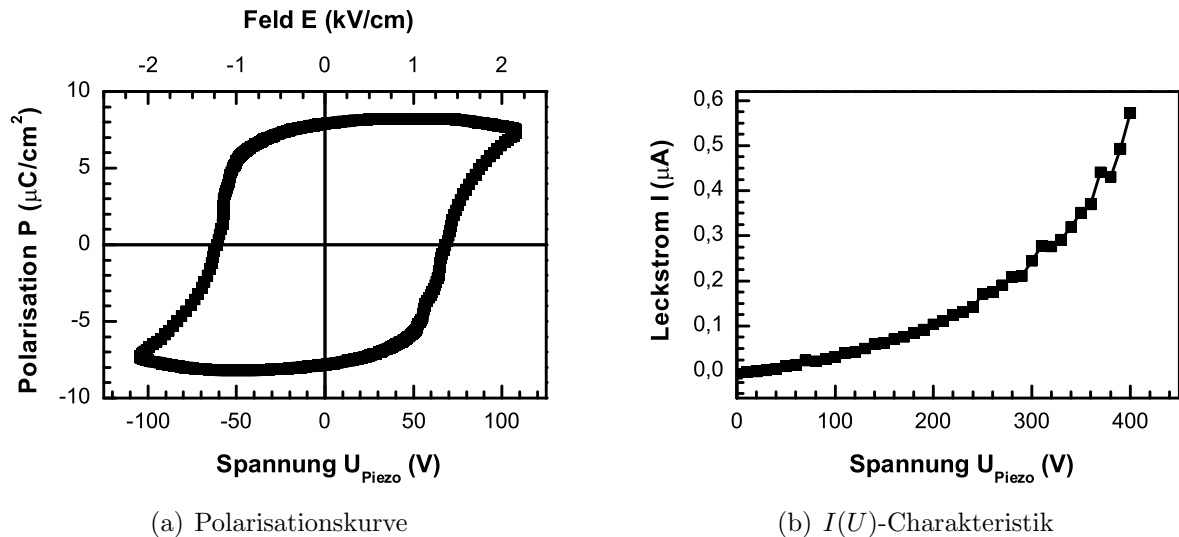


Abbildung 6.2: Elektrische Polarisations- und spannungsabhängiger Leckstrom der PMN-PT-Substrate.

6.2 Abscheidung der magnetischen Schicht: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

6.2.1 Mikrostruktur und Epitaxie

Die LSMO-Schichten wachsen auf dem PMN-PT - Substrat wie auch auf STO-Substraten epitaktisch auf [Thiele 2005c]. Dem Röntgendiffraktogramm (einen Ausschnitt davon zeigt Abbildung 6.3) ist eine ausgeprägte c -Achsenorientierung zu entnehmen, es treten keine Fremdphasen oder -orientierungen auf. Die Gitterfehlpassung von 3,9% zwischen Schicht und Substrat ist verhältnismäßig groß und führt zu einer starken Verkleinerung des out-of-plane Gitterparameters bis zu $\Delta = -1,1\%$ in der 20 nm dicken Schicht, mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Gitterverzerrung ab. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Gitterparameter in in-plane - Richtung vergrößert sind, die Schichten nach

der Herstellung also in-plane zugegedehnt sind. Die Größenordnung der Zugdehnung entspricht der der Stauchung in out-of-plane - Richtung, da LSMO eine Poissonzahl von $\nu \approx 1/3$ hat.

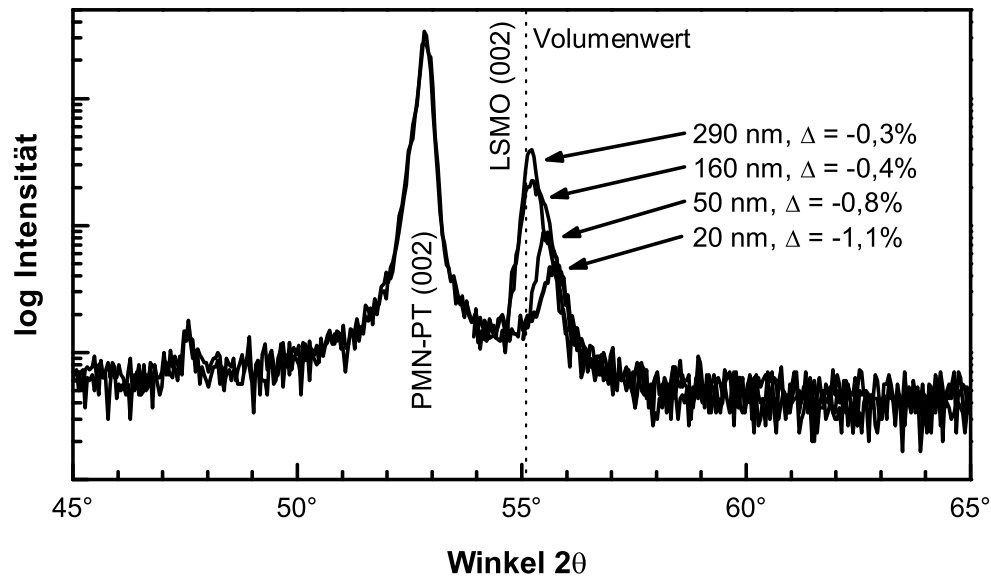


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramm epitaktisch gewachsener $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke auf einkristallinen PMN-PT - Substraten.

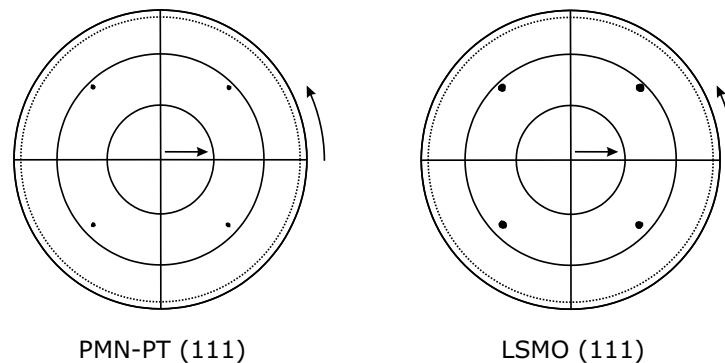


Abbildung 6.4: Polfiguren der (111)-Reflexe eines PMN-PT - Substrates und der darauf abgeschiedenen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht. In ψ -Richtung markieren Kreise 30° , 60° und 90° , der gestrichelte Kreis ist die Aufnahmegrenze bei 85° .

Die Polfiguren der (111)-Reflexe von Schicht und Substrat (Abbildung 6.4) zeigen, dass die LSMO-Schichten epitaktisch in 0° -Epitaxierelation aufwachsen.

Oberflächentopographie Die Oberflächenrauigkeit der LSMO-Schichten auf PMN-PT nimmt mit der Schichtdicke von $R_{rms} = 0,5$ nm bei der 20 nm dicken Schicht auf 1–2 nm (40 nm) und 4–5 nm (290 nm) zu. In Abbildung 6.5 sind die AFM-Bilder der 20 nm und 290 nm dicken Schichten zu sehen. Damit sind die Schichten sogar etwas glatter als die in dieser Arbeit auf STO abgeschiedenen (siehe Abschnitt 5.1.2). Möglicherweise setzt das typische Säulenwachstum hier erst bei größeren Schichtdicken ein. Klarheit darüber könnten strukturelle Untersuchungen mit Transmissionselektronen-Mikroskopie bringen.

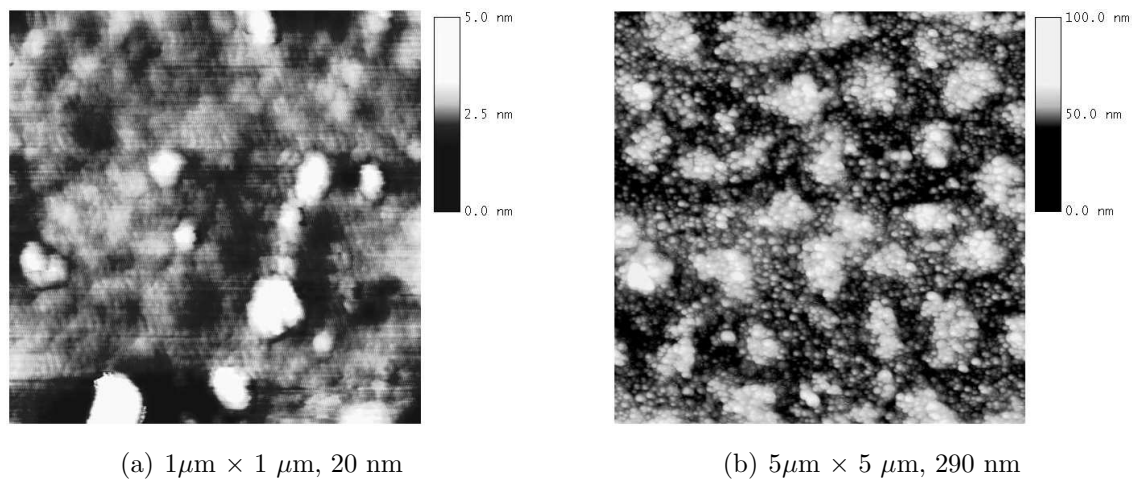


Abbildung 6.5: Höhenbilder (AFM) einer 20 nm und 290 nm dicken LSMO-Schicht auf PMN-PT.

6.2.2 Magnetische Messungen

Die Messung der Magnetisierung (Abbildung 6.6) zeigt ein Verhalten, wie man es für epitaktische Schichten erwartet (siehe auch die Messungen von LSMO auf STO, Abschnitt 5.1.2). Weil die Proben unterschiedliche Abmessungen haben, ist hier das magnetische Moment m pro mm^2 Fläche der Probe angegeben. Die 290 nm dicke Schicht hat eine magnetische Übergangstemperatur T_C von 356 K dicht an dem Volumenwert $T_{C,Volumen}^{LSMO} = 370$ K. Mit abnehmender Schichtdicke d nimmt T_C ab auf: 350 K ($d = 160$ nm), 346 K (50 nm) und erreicht bei 20 nm Dicke ungefähr 290 K. Bei dieser Schicht ist das magnetische Signal zu schwach, um die Übergangstemperatur genau zu bestimmen. Wie auch die Röntgenmessungen zeigen, sind die Schichten mit abnehmender Schichtdicke zunehmend verspannt aufgewachsen, so dass die magnetische Ordnungstemperatur abnimmt. Das feldabhängige magnetische Moment sättigt bei ungefähr $\mu_0 H = 0,5$ T, sein Verlauf ist nach Abzug des kleinen diamagnetischen Anteils des PMN-PT-Substrats bzw. der NiCr/Au-Elektrode

(Abbildung 6.7b) bis zu 4,8 T konstant. Die magnetischen Eigenschaften von PMN-PT werden separat gemessen, um ihren Anteil an den Messdaten zu bestimmen. Das Substrat mit Elektrode hat bei tiefen Temperaturen (10 K) ein magnetisches Moment pro Fläche von $1,6 \times 10^{-5}$ emu/mm², das im Vergleich zum Signal der Schicht vernachlässigbar klein ist.

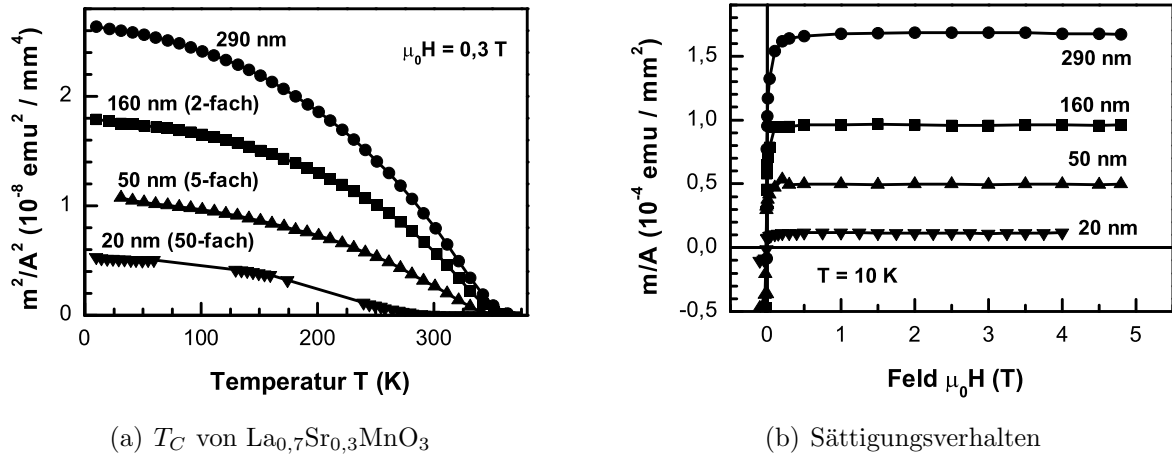


Abbildung 6.6: Temperatur- und Feldabhängigkeit des magnetischen Moments pro mm^2 Probenfläche (m/A) von epitaktischen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf PMN-PT. Das Quadrat des magnetischen Moments pro Fläche $m^2/A^2(T)$ ist bei den dünneren Schichten in (a) um den angegebenen Faktor überhöht aufgetragen. Der diamagnetische Anteil des PMN-PT Substrats ist in (b) vom Messsignal abgezogen.

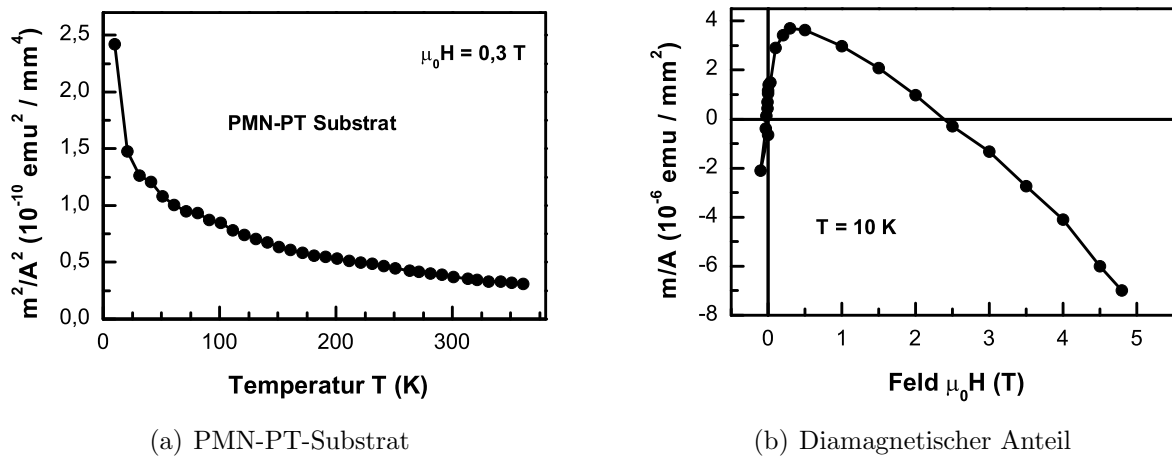


Abbildung 6.7: Temperatur- und Feldabhängigkeit des magnetischen Moments eines PMN-PT - Substrats ($d = 0,4 \text{ mm}$) mit NiCr/Au - Elektrode.

6.3 Dehnungsabhängige Eigenschaften von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Über ein elektrisches Feld E kann nun eine piezoelektrische in-plane - Dehnung S im Substrat erzeugt werden, die sich auf die epitaktisch abgeschiedenen LSMO-Schichten überträgt. In diesem Abschnitt werden die dabei erzeugten Änderungen in den magnetischen und elektrischen Eigenschaften der magnetischen Schichten dargestellt.

6.3.1 Transporteigenschaften

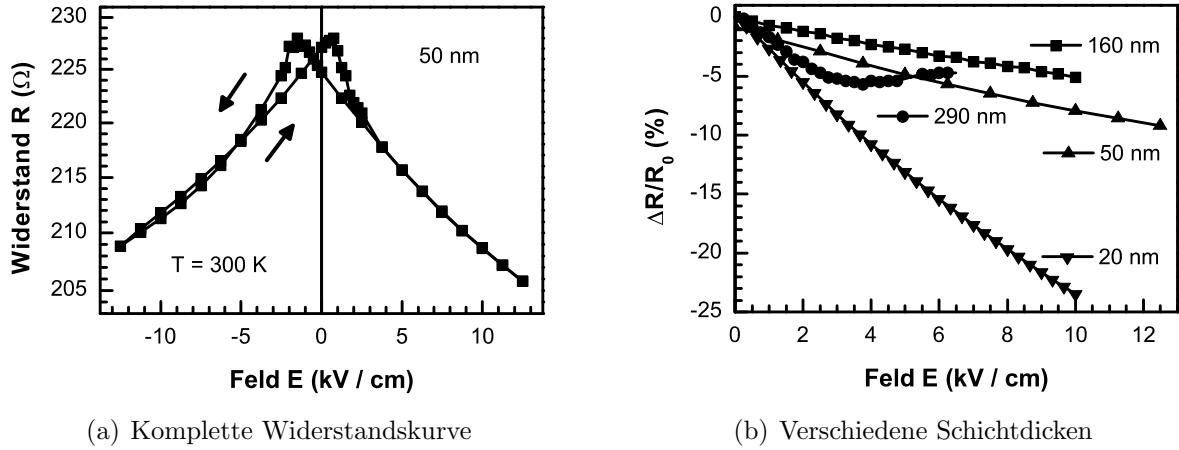


Abbildung 6.8: Widerstandsänderungen von epitaktischen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf PMN-PT beim Ändern des Dehnungszustandes durch Anlegen eines elektrischen Feldes.

Wird an das PMN-PT - Substrat mit der 50 nm dicken LSMO-Schicht ein elektrisches Feld von $E = 13 \text{ kV/cm}$ angelegt (und werden somit Substrat und epitaktisch gewachsene Schicht in der Ebene gestaucht), so verringert sich der Widerstand der LSMO-Schicht um ungefähr 10% (Abbildung 6.8a). Der Widerstand fällt in etwa linear mit dem angelegten Feld, unabhängig von der Feldrichtung, und hat eine schmetterlingsförmige Hysterese mit Koerzitivfeldern von $\approx 1\text{--}2 \text{ kV/cm}$. Im Vergleich mit der Dehnungskurve des Substrats in Abbildung 6.1 ist zu erkennen, dass die Widerstandskurve die Schmetterlingsform der Dehnungshysterese widerspiegelt, also in guter Näherung $R \propto S$ ist [Thiele 2005c]. Der Dehnungszustand der Schicht kann also dynamisch über die anliegende Spannung U_{Piezo} eingestellt werden! Aus der in-plane - Dehnungskurve erhält man für das Substrat: $S(10 \text{ kV/cm}) = -0,11\%$. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Dehnung homogen auf die Schicht überträgt, weil die nur $\approx 0,05 \mu\text{m}$ dünne Schicht das 10 000-fach

dickere Substrat ($d = 0,5$ mm) in seiner Dehnungsbewegung kaum einschränkt. Eine Dehnungsempfindlichkeit Γ des Widerstandes der Schicht (*gauge factor*) kann definiert werden als:

$$\Gamma := \left(\frac{\Delta R/R}{S} \right). \quad (6.2)$$

Für die 50 nm dicke Schicht erhält man: $\Gamma = -8\%/-0,11\% = 73$ bei 300 K. Die Werte von Γ für Proben mit verschiedenen Schichtdicken d sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Schichtdickenabhängigkeit

Die Dehnungsempfindlichkeit Γ der LSMO-Schichten nimmt mit zunehmender Schichtdicke von 200 ($d = 20$ nm) auf 55 (160 nm) ab, wie in Abbildung 6.8b und Tabelle 6.1 zu sehen ist. Bei allen Schichten fällt der Widerstand linear mit dem angelegten Feld und so mit der Dehnung ab. Eine Ausnahme bildet jedoch die mit $d = 290$ nm dickste Schicht, deren Widerstandskurve ein Minimum bei $E = 3$ kV/cm und $S = -0,04\%$ hat.

Schichtdicke d (nm)	Γ	T_C (K)	Δ (%)
20	200	≈ 290	-1,1
50	73	346	-0,8
160	55	350	-0,4
290	150 ¹	356	-0,3
20 (2. Probe)	100	353	-0,6
50 [Dale 2003] ²	57	–	-1,0

Tabelle 6.1: *Dehnungsempfindlichkeit Γ des Widerstandes für LSMO-Schichten unterschiedlicher Dicke bei 300 K (¹für die 290 nm - Schicht wurde zur Bestimmung von Γ nur der lineare Teil der Kurve bei kleinen Feldern aus Abbildung 6.8b verwendet; ²an einem strukturellen Phasenübergang eines Substrats bestimmter Wert). Δ ist die out-of-plane - Gitterverzerrung nach der Herstellung.*

Alle hier untersuchten LSMO-Schichten sind, wie schon bei der mikrostrukturellen Untersuchung in Abschnitt 6.2.1 dargestellt ist, zuggedehnt in in-plane - Richtung aufgewachsen. Das PMN-PT - Substrat zieht sich beim Anlegen des elektrischen Feldes in in-plane-Richtung zusammen und verringert somit die Zugdehnung der Schichten. Damit wird die Gitterstruktur in Richtung des Volumenzustandes relaxiert und der elektrische Widerstand sinkt wie in den hier untersuchten Proben, weil für das nahezu kubische $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ im relaxierten Zustand der beste Transport zu erwarten ist. Die Widerstandskurve der

290 nm dicken Schicht mit dem am wenigsten stark verzerrten Gitter hat ein Minimum, was darauf hindeutet, dass hier beim Abbau der Zugspannungen der relaxierte Zustand bei $E = 3 \text{ kV/cm}$ überschritten wird. Beim Anlegen höherer Felder wird das Kristallgitter schließlich unter Druckspannung gesetzt und der Widerstand steigt.

Zur Erklärung der in dünnen Schichten größer werdenden Dehnungsempfindlichkeit reicht die Dicke d alleine nicht aus: In einer weiteren Schicht mit $d = 20 \text{ nm}$ wird nur ein vergleichsweise kleines $\Gamma = 100$ gefunden. Diese Schicht ist im Vergleich zu der ersten 20 nm dicken Schicht in einem teilrelaxierten Gitterzustand mit $\Delta = -0,6\%$ aufgewachsen, das zwischen den Werten der 50 nm und 160 nm dicken Schichten liegt. Die vorliegenden Daten geben kein konsistentes Bild der Abhängigkeiten. Möglicherweise hängt Γ von der „Vorspannung“ der Schichten, der durch das epitaktische Aufwachsen entstandenen Gitterverzerrung Δ ab: Je größer Δ , desto größer Γ . Dies ist plausibel, da mit zunehmender Gitterverzerrung Δ tendenziell T_C in Richtung Raumtemperatur (Temperatur der Messung) sinkt. Die Widerstandsänderungen sollten nahe einem verschobenen T_C am größten sein.

In einem ähnlichen Experiment mit BaTiO_3 als piezoelektrischem Substrat (siehe Abbildung 2.5) finden Dale et al. [Dale 2003] bei $E = 1 \text{ kV/cm}$ eine Widerstandsänderung der epitaktisch abgeschiedenen $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ - Schicht von -12% bei Raumtemperatur. Auch diese Schicht ist ähnlich den Schichten dieser Arbeit bei einer Fehlpassung von $3,6\%$ zum Substratgitter out-of-plane um $\Delta = -1\%$ verspannt. Genaue Angaben zum Dehnungsverhalten der $\approx 100 \text{ nm}$ dicken Schicht machen die Autoren nicht, weil sie in Röntgenmessungen eine Verzwillingung des Substratgitters finden und von einem komplizierten Zustand des Kristallgitters an der Oberfläche ausgehen. Sie vermuten aber, dass die piezoelektrische Dehnung ebenfalls eine Abnahme der Zugspannungen der Schicht und somit eine Abnahme ihres Widerstandes bewirkt.

In einem Experiment am strukturellen Phasenübergang des BTO-Substrates von tetragonal zu monoklin bei 290 K finden Lee et al. [Lee 2000] bei Messungen an einer $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ - Schicht folgendes: Durch eine Änderung des in-plane - Gitterparameters des Substrats um $-0,21\%$ sinkt der Widerstand der epitaktisch gewachsenen Schicht um 12% . Damit ergibt sich eine Dehnungsempfindlichkeit $\Gamma = 57$ der 50 nm dicken Schicht ($\Delta = -1,0\%$), die dicht an den in dieser Arbeit gefundenen Werten liegt (Tabelle 6.1).

Temperaturabhängigkeit

Der Widerstand der 50 nm dicken LSMO-Schicht fällt mit der Temperatur ab, wie in Abbildung 6.9a zu sehen ist. Einen ähnlichen Verlauf mit niedrigerem Widerstand erhält man bei

angelegter Spannung $U_{\text{Piezo}} = 400 \text{ V}$. Die durch die piezoelektrische Dehnung erzeugte Widerstandsänderung $\Delta R/R$ nimmt mit sinkender Temperatur ab. Die temperaturabhängige Differenz der Widerstandskurven beträgt bei 300 K $-7,4\%$ und steigt auf $-3,5\%$ bei 180 K an. Ihr Verlauf zeigt ein schwaches Maximum bei 180 K und fällt danach wieder leicht auf $-3,6\%$. Bei dieser Betrachtung bleibt eine mögliche Änderung des piezoelektrischen Verhaltens des Substrats mit der Temperatur unberücksichtigt. Lente et al. zeigen jedoch, dass der Temperaturkoeffizient der piezoelektrischen Konstanten von PMN-PT im Temperaturbereich der Untersuchungen $T = 200\text{--}350 \text{ K}$ sehr klein ist [Lente 2004].

Magnetowiderstand

Der Magnetowiderstand einer 50 nm dicken LSMO-Schicht zeigt das für CMR-Materialien typische Verhalten: Im Magnetfeld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (Feld \parallel Stromrichtung) fällt der Widerstand bei 300 K um $(R_{7 \text{ T}} - R_0)/R_0 = 24\%$ gegenüber der Messung im Nullfeld ab (siehe Abbildung 6.9b). Der Verlauf ist annähernd proportional zum Feld. Der Magnetowiderstand der Schicht wird von der Substratdehnung beeinflusst: Wird zusätzlich noch ein elektrisches Feld an das PMN-PT - Substrat mit $U_{\text{Piezo}} = 300 \text{ V}$ angelegt, so ergibt sich fast derselbe $R(\mu_0 H)$ -Verlauf mit einem insgesamt niedrigeren Widerstand und $(R_{7 \text{ T}} - R_0)/R_0 = 21\%$. Der Widerstand sinkt durch die zusätzliche Dehnung im Nullfeld um $7,2\%$, während er bei $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ nur um $5,5\%$ abnimmt. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, erhöht sich T_C durch die piezoelektrisch geänderte Dehnung der Schicht. Da der Magnetowiderstand bei T_C am höchsten ist, kann die Verschiebung von T_C von der Messtemperatur weg die Abnahme des Magnetowiderstands erklären.

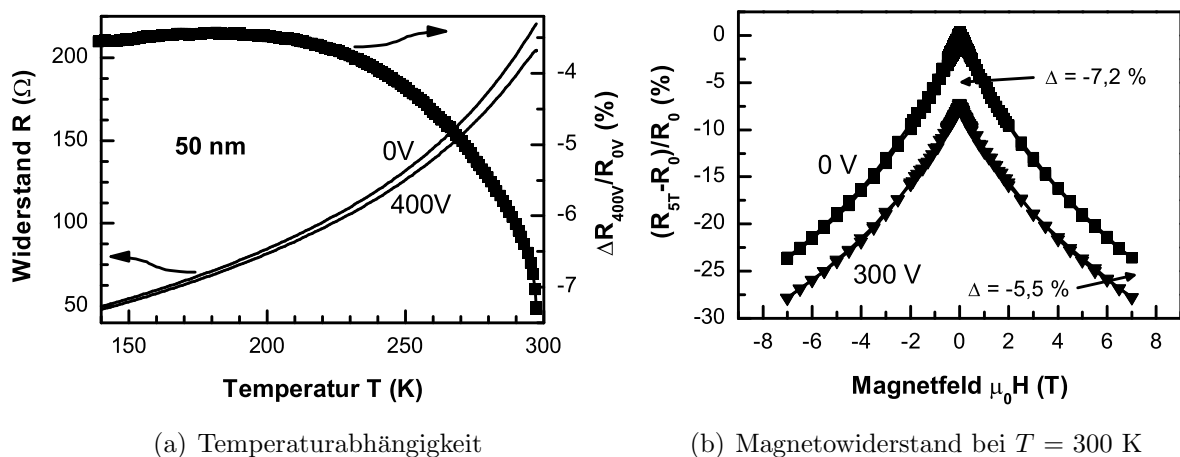


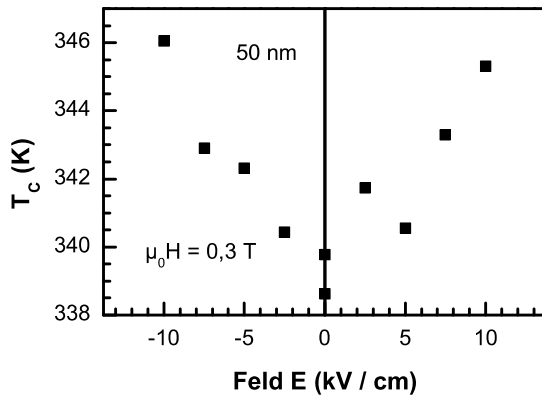
Abbildung 6.9: Temperatur- und magnetfeldabhängige Messung der durch piezoelektrische Dehnungen erzeugten Widerstandsänderungen einer 50 nm $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht.

6.3.2 Magnetische Ordnung

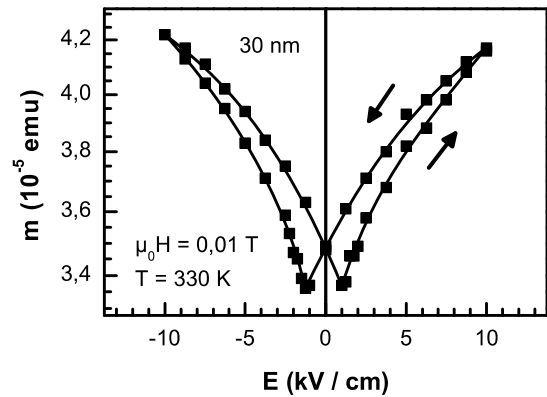
T_C -Verschiebung

Durch die zusätzliche Dehnung des PMN-PT-Substrats lässt sich die magnetische Übergangstemperatur T_C der LSMO-Schicht verändern. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes von $E = 10 \text{ kV/cm}$ steigt T_C in einer 50 nm dicken Schicht um 7 K von 339 K auf 346 K an (Abbildung 6.10a). Der Anstieg verläuft näherungsweise linear mit dem Feld und ebenso steigt T_C beim Umpolen des Feldes an. Eine Hysterese, wie sie von der Dehnungskurve bekannt ist, kann aufgrund der Streuung der Messpunkte nicht beobachtet werden. Die Magnetisierung wird dabei parallel zur (100)-Kantenrichtung der Schicht, also in der magnetisch harten Richtung gemessen.

Auch dieser Anstieg von T_C lässt sich wie die Abnahme des Widerstandes durch die verringerten in-plane-Dehnungen erklären, weil die Schicht durch die piezoelektrische Dehnung in Richtung des Volumenzustandes mit höchstem T_C relaxiert wird.



(a) T_C -Verschiebung



(b) Änderung des magnetischen Moments

Abbildung 6.10: Einfluss der piezoelektrischen Dehnung auf die magnetische Übergangstemperatur T_C der 50 nm dicken $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht (a) und auf das magnetische Moment m in einer 30 nm dicken Schicht (b).

Steuerung der Magnetisierung Wird die Magnetisierung M einer LSMO-Schicht nun knapp unterhalb T_C gemessen und die Schicht dann piezoelektrisch gedehnt, so ist zu erwarten, dass sich aufgrund der T_C -Verschiebung auch M stark ändert. Genau dieses Verhalten wird bei einer 30 nm dicken LSMO-Schicht ($T_C = 340 \text{ K}$, Erhöhung um $\approx 6 \text{ K}$ bei $E = 10 \text{ kV/cm}$) beobachtet. In Abbildung 6.10b ist der Verlauf des magnetischen Moments m gegen das elektrische Feld E bei einer Messung 10 K unterhalb von T_C zu sehen. Das

Moment steigt von $3,4 \times 10^{-5}$ emu um etwa 24% auf $4,2 \times 10^{-5}$ emu bei $E = \pm 10$ kV/cm. Es ist deutlich ein hysteretisches Verhalten zu sehen, allerdings ist die Hystereseform etwas anders als die Dehnungshysterese aus Abbildung 6.1b. Es ist nicht abschließend geklärt, ob alle verwendeten PMN-PT Substrate dieselbe elektrische Hystereseform aufweisen. Es ist aber zu erwarten, dass sich die Form der Dehnungshysterese des PMN-PT - Substrats mit steigender Temperatur ändert, wie dies etwa von PZT bekannt ist [Maiwa 2003]. Außerdem enthält die magnetische Schicht bei dem angelegten Magnetfeld Domänen, die die Hystereseform beeinflussen könnten.

Feld- und temperaturabhängige Untersuchungen

Biaxiale Dehnungen können auch die magnetokristalline Anisotropie der Schichten beeinflussen, wie z.B. Ranno et al. [Ranno 2002] für LSMO zeigen. Kim et al. [Kim 2003] zeigen sogar, dass durch piezoelektrisch erzeugte Dehnungen die Anisotropie einer CoPd-Schicht über ihre Magnetostriktion verändert werden kann. Zur Identifikation von Anisotropieeffekten in den Schichten dieser Arbeit wird zusätzlich das Magnetisierungsverhalten bei tiefen Temperaturen untersucht. Dazu werden feldabhängige Messungen der Magnetisierung in 20 nm dicken LSMO-Schichten in magnetisch leichter und harter Richtung durchgeführt (Abbildung 6.11). Zur Charakterisierung des dehnungsabhängigen Magnetisierungsverhaltens wird etwas unterhalb von T_C bei 270 K und bei 10 K gemessen. Jeder Felddurchlauf wird mit und ohne Spannung (U_{Piezo} : 200 bis 350 V) am PMN-PT - Substrat durchgeführt.

Die harte Richtung der Schicht ist hier die (100)-Richtung in der Schichtebene (in-plane), also parallel zu einer (100)-Kante des Substrats. Ihre leichte Richtung ist in (110)-Richtung in der Schichtebene, also um 45° zur harten Richtung gedreht. Dies wird für LSMO auf STO z.B. auch von Suzuki et al. [Suzuki 1997] gezeigt.

Die Koerzitivfelder H_C bei 270 K sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht aufgelöst. Bei 10 K ist $\mu_0 H_C = -0,01$ T in der harten Richtung und $\mu_0 H_C = 0,015$ T in der leichten Richtung. Der Abfall der Magnetisierung ist in der leichten Richtung etwas steiler als in der harten Richtung.

Durch die zusätzliche Dehnung beim Anlegen von U_{Piezo} steigt M_S bei hoher Temperatur um 20% (harte Richtung) bis 25% (leichte Richtung) an. Der Unterschied in der Zunahme von M lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher Werte von U_{Piezo} erklären (harte Richtung: 200 V, leichte Richtung: 350 V). Beim Anlegen der Spannung vergrößert sich die Steigung der Magnetisierung (vom Betrag her) um $\mu_0 H = 0$ leicht. Der Unterschied zwischen den jeweiligen Magnetisierungskurven mit und ohne Spannung ist im gesamten Feldbereich im Rahmen der Messung konstant bei etwa 20 bzw. 25% und nimmt

im Bereich $5 \text{ mT} < \mu_0 H < 0$ auf Null ab.

Bei 10 K ist ein schwacher Anstieg von M um $\approx 5\%$ durch die zusätzliche Dehnung in der harten Richtung zu beobachten. Dabei bleibt H_C unverändert. In der leichten Richtung ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung von M festzustellen. Dies zeigt, dass die Magnetisierung nicht nur in der Nähe von T_C durch dessen Verschiebung beeinflusst wird, sondern sich auch bei tiefen Temperaturen durch den veränderten Dehnungszustand leicht ändert.

Messungen mit festgehaltener Temperatur T und Feld $\mu_0 H$ wobei nur $M(U_{Piezo})$ aufgenommen wird, bestätigen die Unterschiede der Magnetisierungskurven mit und ohne zusätzliche Dehnung. Damit wird insbesondere sichergestellt, dass die Änderung von M bei 10 K kein Effekt durch Unzulänglichkeit der Messung ist.

In der hier untersuchten Schicht ist der Tieftemperatureffekt in der harten Richtung sehr klein bzw. in der leichten Richtung unterhalb der Auflösungsgrenze. Dies deutet auf eine vernachlässigbare Änderung der magnetischen Anisotropie hin, was auch erwartet werden kann, weil die absolute Änderung der Dehnung sehr klein ist.

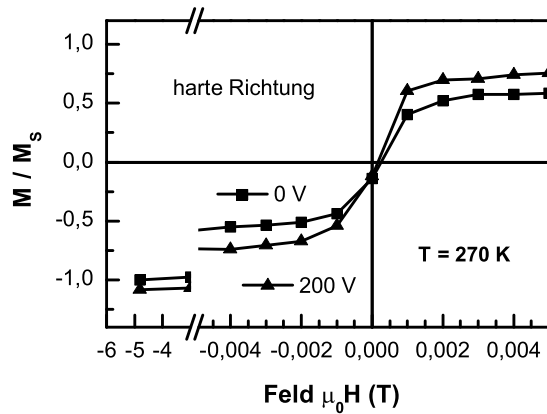
In den Experimenten am strukturellen Phasenübergang des BTO-Substrats bei 290 K finden Lee et al. [Lee 2000] eine vergleichsweise große Änderung der Magnetisierung einer LSMO-Schicht um 70%. Die Autoren erklären dieses Verhalten mit einer Umkehr der magnetischen Anisotropie infolge Gitterverzerrungen des Substrats. Dies deutet darauf hin, dass bei dem untersuchten Phasenübergang ein anderer, inhomogener Dehnungszustand der Schicht erzeugt wird, als in den Messungen an PMN-PT beobachtet wird.

Quantitative Auswertung der T_C -Verschiebung

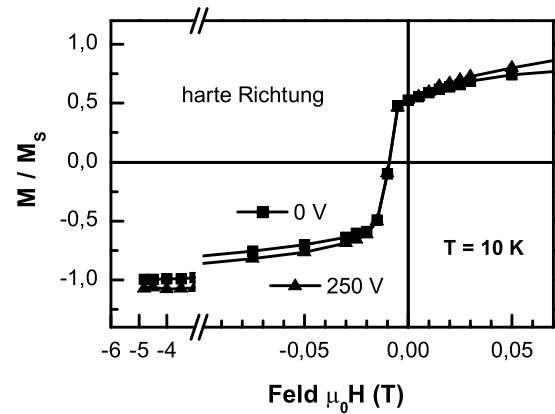
Zur quantitativen Auswertung der T_C -Verschiebung muss der Dehnungszustand der Schicht bekannt sein. Die piezoelektrisch erzeugten elastischen Dehnungen $S_{in-plane}(E)$ sind durch die in-plane - Dehnungskurve (Abbildung 6.1b) bestimmt. Wie schon erwähnt, kompensiert diese piezoelektrisch erzeugte Dehnung teilweise die Zugspannungen in den epitaktisch aufgewachsenen Schichten. In Kapitel 1.4 wird beschrieben, wie in einem kubischen Gitter die von einer elastischen Verformung der Einheitszelle ausgehende T_C -Verschiebung mit der Formel 1.2 ausgedrückt werden kann [Millis 1998].

Folglich kann deren Volumenkoeffizient α aus der Druckabhängigkeit von $T_C(p)$ und der Druckabhängigkeit des Volumens $V(p)$ bestimmt werden:

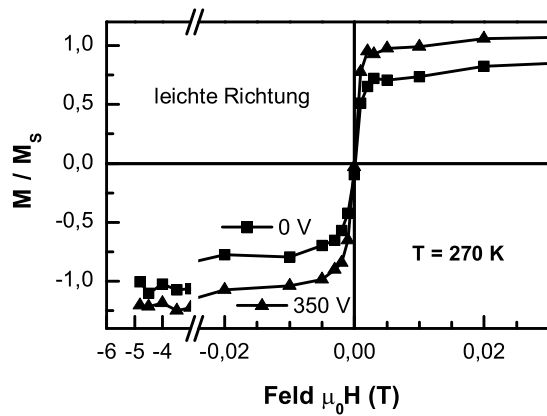
$$\alpha = \frac{1}{T_C} \frac{dT_C}{d\varepsilon_B} = -\frac{1}{T_C} \frac{dT_C}{dp} \cdot \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \right)^{-1}. \quad (6.3)$$



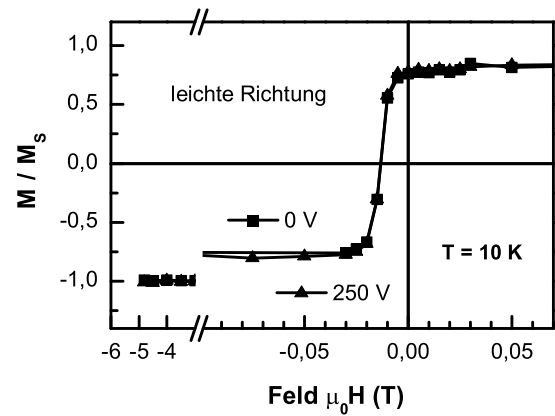
(a) Harte Richtung, 270 K



(b) Harte Richtung, 10 K



(c) Leichte Richtung, 270 K



(d) Leichte Richtung, 10 K

Abbildung 6.11: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen an einer 20 nm dicken LSMO-Schicht nahe T_C (a, c) und bei 10 K (b, d): Feld \parallel zur $[100]$ -Kantenrichtung (magnetisch harte Richtung) der Probe (a, b) und im 45° -Winkel dazu (leichte Richtung) (c, d). Die Magnetisierungskurve wird jeweils mit und ohne Spannung U_{Piezo} am PMN-PT-Substrat aufgenommen.

Der Parameter Λ beschreibt die Empfindlichkeit der magnetischen Ordnung bezüglich biaxialer Dehnung:

$$\Lambda = - \frac{1}{T_C} \frac{d^2 T_C}{d(\varepsilon^*)^2} \Big|_{T_C^0}. \quad (6.4)$$

In einem kubischen Gitter ist die Ableitung von T_C bezüglich ε^* gleich Null. Millis et al. [Millis 1998] schätzen aus Ultraschallmessungen und thermodynamischen Untersuchungen einer Volumenprobe $\Lambda = 1400$ für $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$ ab.

Um Λ für die $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht zu bestimmen, muss sowohl die in-plane- als auch die out-of-plane - Dehnung (ε_{xx} , ε_{zz}) bekannt sein. Bei den hier durchgeführten Messungen wird nur der out-of-plane Gitterparameter der Schicht bestimmt. Daher wird auch für diese Probe die aus zwei ausführlichen Untersuchungen von Maurice et al. [Maurice 2003] und Angeloni et al. [Angeloni 2004] an Serien statisch gedehnter $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten bestimmte Poissonzahl von $\nu \approx 0,33 \pm 0,02$ angenommen. Für $\nu = 0,33$ ist $\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{zz}$. Zusammen mit dieser Annahme und der Dehnungskalibrierung $S_{in-plane}(E)$ kann die totale in-plane-Dehnung der Schicht berechnet werden. Die totale Dehnung ist die Summe aus der Dehnung durch epitaktisches Aufwachsen der Schicht auf dem Substrat und der zusätzlichen piezoelektrischen Dehnung. Abbildung 6.12 zeigt das gemessenen T_C über der so bestimmen totalen in-plane-Dehnung der Schicht aufgetragen.

In Abhängigkeit von der in-plane - Dehnung kann jetzt Gleichung 1.2 ausgedrückt werden als

$$T_C = T_C^0 \left(1 - \alpha \varepsilon_{xx} - \frac{\Lambda}{2} \varepsilon_{xx}^2 \right). \quad (6.5)$$

Mit einem Satz von Messdaten, der einen großen Dehnungsbereich abdeckt, könnten nun alle drei Parameter T_C^0 , α und Λ angepasst werden. Weil aber die in dieser Arbeit gewonnenen Messdaten nur einen vergleichsweise kleinen Dehnungsbereich beschreiben, wird der Volumenparameter α aus einer Untersuchung mit Neutronenbeugung [Kozlenko 2004] an einem $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kristall abgeschätzt. In der Arbeit wird die Druckabhängigkeit des Volumens ($\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = -5,4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) und des T_C ($\frac{1}{T_C} \frac{dT_C}{dp} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$) bei Raumtemperatur bestimmt. Zwar hat der zuletzt genannte Wert nach Angaben der Autoren eine Ungenauigkeit von bis zu 20%, allerdings stimmt er gut mit den von Kozlenko zitierten Werten aus früheren Untersuchungen überein. Somit ist $\alpha = 2 \pm 0,4$. Der Volumenterm in Gleichung 6.5 ist nicht vernachlässigbar, sondern macht ungefähr 10% der in dieser Arbeit gemessenen Verschiebung von T_C aus. Ein Fit der experimentellen Daten (aus Abbildung 6.12) mit Gleichung 6.5 ergibt $T_C^0 = 370 \text{ K}$ und $\Lambda = 2000$ [Thiele 2006b]. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Experiment mit piezoelektrisch erzeugter Dehnung einer Schicht hinreichend zuverlässig ist, weil T_C^0 dicht an der Übergangstemperatur aus Messungen an $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kristallen liegt. Der Wert von Λ ist in derselben Größenordnung wie in früheren Untersuchungen an statisch gedehnten $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten ([Angeloni 2004]: $\Lambda = 1000$; [Ranno 2002]: $\Lambda = 2100$, [Lu 2000]: $\Lambda = 1400$ für $\text{La}_{0.64}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$).

Die durch Dehnungen erzeugte Verschiebung einer Ordnungstemperatur kann zur dehnungsgesteuerten Kontrolle des jeweiligen Ordnungsparameters bei festgehaltener Tempe-

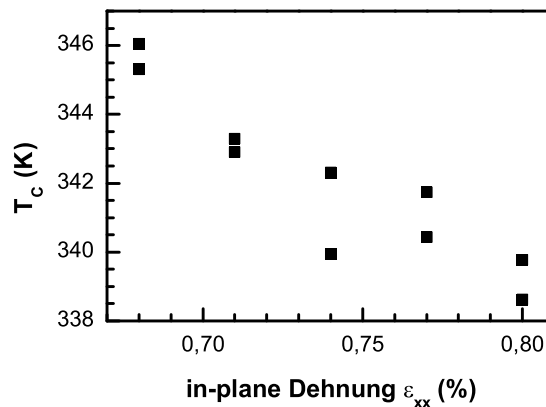


Abbildung 6.12: Dieselben T_C -Werte aus Abbildung 6.10b aufgetragen über der totalen in-plane-Dehnung der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht.

ratur genutzt werden. Dies wird von den vorliegenden Experimenten bestätigt. Die Magnetisierung der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$ - Schichten kann mit der Dehnung des Substrates unter angelegtem elektrischen Feld gesteuert werden (siehe Abbildung 6.10b). Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung (die bei Ferromagneten gleich der Sättigungsmagnetisierung ist) kann mit einer Funktion f ausgedrückt werden als:

$$M_S(T) = f \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \text{ bei } T < T_C \text{ und } M_S(T) = 0 \text{ bei } T > T_C. \quad (6.6)$$

Offensichtlich können so große Änderungen von M_S in einem Temperaturbereich in der Nähe von T_C erreicht werden, während das Tieftemperaturverhalten für $T/T_C \ll 1$ kaum beeinflusst wird. Insbesondere sollte die Magnetisierung mit der Dehnung praktisch „an“/„aus“ geschaltet werden können, wenn die richtige Arbeitstemperatur gewählt wird und die Dehnung T_C entsprechend unter/über diese Temperatur verschiebt. Allerdings ist die technologische Anwendbarkeit dieses Effekts durch den schmalen Arbeitsbereich in der Temperatur eingeschränkt.

6.4 Vergleich mit weiteren Manganaten

Auf PMN-PT - Substraten lassen sich auch andere Manganatverbindungen abscheiden. In dieser Arbeit wurden neben $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ auch $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ erstmalig auf PMN-PT abgeschieden, eine Liste ist in Tabelle 6.2 gegeben. Alle Schichten sind ungefähr 50 nm dick und Röntgenmessungen ergeben, dass sie c -achsenorientiert aufgewachsen sind. Das epitaktische Wachstum wird bei-

spielhaft an einer $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schicht durch Aufnahme einer (111)-Polfigur bestätigt. Da diese Verbindungen alle epitaktisch auf STO aufwachsen kann somit vermutet werden, dass auch alle diese Proben epitaktische Schichten auf PMN-PT sind.

Verbindung	T_C^{Volumen} (K)	T_C (K)	Γ	R (k Ω)	Gitterfehlpassung (%)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	370	346	73	0,23	3,9
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	260	205	44	6,8	4,0
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	190	125	≈ 45	11	4,0
$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	140	110	44	21	5,0

Tabelle 6.2: Dehnungsempfindlichkeit des Widerstandes Γ bei 300 K für verschiedene Manganatverbindungen. Die Dicke der Schichten beträgt ungefähr 50 nm. T_C wird aus Magnetisierungskurven bestimmt, T_C^{Volumen} ist den jeweiligen Phasendiagrammen in Abbildung 1.3 und [Tokura 1996] (PCMO) entnommen.

Eine erste Bestimmung der Dehnungsempfindlichkeit des Widerstands Γ (siehe Tabelle 6.2) zeigt, dass in allen untersuchten Verbindungen R bei Raumtemperatur in ähnlicher Weise von der Dehnung abhängt. Dabei hat LSMO die größte Dehnungsempfindlichkeit, da sein T_C am dichtesten an der Messtemperatur liegt.

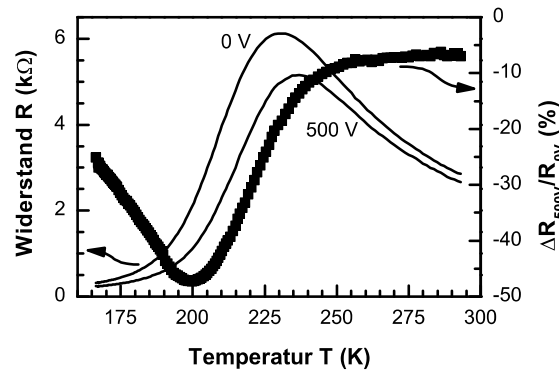


Abbildung 6.13: Temperaturabhängige Messung des Widerstands und seiner Änderung durch Dehnungen in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ durch piezoelektrisch erzeugte Dehnungen.

In einer temperaturabhängigen Widerstandskurve der $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht (Abbildung 6.13) ist neben der Abnahme des Widerstandes durch die piezoelektrische Dehnung auch eine Verschiebung der Übergangstemperatur bei $T = 230$ K zu sehen. Bei $U_{\text{Piezo}} = 500$ V verschiebt sich das Widerstandsmaximum um ≈ 7 K. Es ist deutlich zu sehen, dass $\Delta R/R$ aufgrund der Verschiebung der Übergangstemperatur unterhalb T_C maximal wird. In dieser Probe wird eine besonders hohe Widerstandsänderung von über 45%

bei 200 K festgestellt, was einem Wert von $\Gamma \approx 400$ entspricht. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Untersuchung an Feldeffekt-Transistor-Strukturen in Abschnitt 5.3.5. Auch dort wird in verschiedenen Verbindungen gefunden, dass die größten Widerstandsänderungen durch piezoelektrische Dehnungen etwas unterhalb T_C auftreten.

6.5 Fazit

Das dynamische Einbringen homogener Dehnungen in die $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten zeigt eindeutig die Dehnungsempfindlichkeit ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

Mit PMN-PT ist ein piezoelektrisches Substratmaterial gegeben, dass ein epitaktisches Wachstum einer Reihe von Manganatverbindungen zulässt. Das System eignet sich dazu, einstellbare, große und homogene Dehnungen in die dünnen Schichten einzubringen. So können *in-situ* dehnungsempfindliche Eigenschaften der Schichten untersucht werden. Der Dehnungszustand kann einfach und reversibel über das Anlegen einer elektrischen Spannung an das Substrat eingestellt werden.

In dünnen, epitaktisch gewachsenen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten hängt die magnetische Übergangstemperatur stark vom Dehnungszustand der Schicht ab. Durch die piezoelektrische Dehnung kann T_C um mehrere K erhöht werden. Die Dehnungsabhängigkeit der Übergangstemperatur lässt sich mit dem aus theoretischen Überlegungen vorhergesagten Modell von Millis et al. [Millis 1998] beschreiben. Es wird ein noch größerer Einfluss der biaxialen Dehnung auf die magnetische Ordnung von $\Lambda = 2000$ gefunden, als in der Arbeit von Millis abgeschätzt wird.

Mit der Verschiebung von T_C geht bei einer Temperatur nahe T_C eine starke, reversible Änderung der Magnetisierung um bis zu 24% einher.

Der elektrische Widerstand der Schichten bei Raumtemperatur lässt sich durch die piezoelektrische Dehnung von $-0,11\%$ um bis zu -23% ändern. Dies entspricht einer Dehnungsempfindlichkeit (*gauge factor*) von $\Gamma = 200$. Über das am Substrat angelegte Feld kann der Widerstand in diesem Bereich frei und reversibel eingestellt werden. Durch die Verschiebung von T_C zu höheren Temperaturen und die damit einhergehende Verschiebung des Metall-Isolator-Übergangs ist das Maximum der durch Dehnungen hervorgerufenen Widerstandsänderung etwas unterhalb von T_C zu finden.

Damit demonstrieren diese Experimente, dass LSMO als prototypisches Manganat mit der höchsten Übergangstemperatur die vorhergesagte starke Dehnungsempfindlichkeit hat. Erste Experimente zeigen außerdem, dass auch Manganate anderer Verbindungen eine hohe Dehnungsempfindlichkeit ihrer Eigenschaften haben.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, dehnungsabhängige Eigenschaften von magnetischen Schichten (Manganaten) zu untersuchen. Es ist bekannt, dass elastische Verzerrungen des Kristallgitters von Manganaten einen Einfluss auf Magnetismus und elektrischen Transport haben. Die Arbeit wurde insbesondere motiviert von Angaben von Millis et al., die eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit des Magnetismus von biaxialen Dehnungen vorhersagten [Millis 1998]. Dazu sollten kontrollierbare Gitterverzerrungen durch die Kopplung einer ferromagnetischen Manganat-Dünnschicht mit einem piezoelektrischen Material erzeugt werden. Durch eine derartige Kombination von ferromagnetischen und ferroelektrischen Materialien zu multiferroischen Systemen sollten sich außerdem perspektivisch neue Funktionen für breit genutzte Anwendungen, wie beispielsweise die Datenspeicherung, ergeben.

Gegenstand der Untersuchungen waren epitaktisch auf Einkristallsubstraten aufgewachsene dünne Schichten der Verbindungen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ce}$ und $x \approx 0,2$ bzw. $0,3$. Im Zentrum steht dabei das prototypische Manganat $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ mit der höchsten bei Manganaten gefundenen magnetischen Übergangstemperatur. Die Schichten der Dicke 5–300 nm wurden mittels der gepulsten Laserdeposition (KrF Excimerlaser mit $\lambda = 248$ nm) im off-axis - Verfahren epitaktisch auf Einkristallsubstrate abgeschieden. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Konzepte zum Einbringen der Dehnungen verfolgt. In beiden Fällen wird der inverse piezoelektrische Effekt ferroelektrischer Titanate genutzt. Zuerst wurden die Dehnungen mittels einer zweiten epitaktisch aufgewachsenen, dünnen piezoelektrischen Schicht erzeugt. Diese Schichtabfolge entspricht einer Feldeffekt-Transistor-Struktur. Zur Überwindung der in diesem System störenden mechanischen Klemmung zwischen Schichten und Substrat wurde ein zweiter Aufbau untersucht. Dazu wurden piezoelektrische Einkristalle als Substrate für das epitaktische Wachstum der Manganatschichten verwendet.

In Feldeffekt-Transistor-Strukturen, die im ersten Teil der Arbeit untersucht wurden, konnte das Kristallgitter der $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - Kanäle durch die Dehnung einer darauf abgeschiedenen piezoelektrischen Gateschicht aus $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ verformt werden. Als Resultat änderte sich der elektrische Widerstand der Manganatschicht in 5–7 nm dicken Kanälen um bis zu 0,5%. Zusätzlich wurde eine anteilige Widerstandsänderung durch den

Feldeffekt, also eine Modulation der Ladungsträgerdichte im Kanal gefunden. Die Ausprägung der beiden Effekte ist in unterschiedlicher Weise von der Kanaldicke abhängig. Die unterschiedliche Hystereseform beim inversen piezoelektrischen Effekt und beim Feldeffekt ermöglicht die Separation der jeweiligen Einflüsse auf den elektrischen Widerstand des Manganats. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren zur quantitativen Analyse der Widerstandshysterese曲en vorgeschlagen. In Strukturen mit niedriger dotierten Kanälen aus $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ wurden vorwiegend durch den Feldeffekt erzeugte Widerstandsänderungen mit remanenten Zuständen gefunden. Die Größe dieser Widerstandsmodulation ist umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Die mit einem solchen Doppelschichtaufbau erreichbare Dehnung des Manganats konnte auf $10^{-3}\%$ abgeschätzt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde erstmalig gezeigt, dass magnetische Schichten, vorrangig aus $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, epitaktisch auf piezoelektrischen Einkristallen der Verbindung $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ mit $x = 0,28$ abgeschieden werden können. Die piezoelektrische Charakteristik der Kristalle in Abhängigkeit vom elektrischen Feld wurde bestimmt. Es ließen sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung bis maximal 500 V reversible Dehnungen von bis zu 0,15% in der Schichtebene erreichen, die in die magnetische Schicht übertragen wurden. Somit konnten die Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von ihrem Dehnungszustand *in-situ* untersucht werden. Die magnetische Übergangstemperatur, die Magnetisierung und der elektrische Transport der 20–300 nm dicken Schichten wurden stark von der in-plane - Dehnung beeinflusst. T_C konnte um einige K erhöht werden, R und M bei Raumtemperatur um bis zu 25% verändert werden. Damit konnte in bisher nicht erreichter Genauigkeit der Zusammenhang zwischen T_C und einer gleichförmigen in-plane - Dehnung der magnetischen Schicht quantifiziert werden. Die Messungen deuten darauf hin, dass prinzipiell ein dehnungskontrolliertes Schalten zwischen para- und ferromagnetischer Phase der Schicht möglich ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Kristallgitter dünner Manganatschichten in beiden untersuchten Systemen dynamisch und reversibel verzerrt werden kann. Durch die Dehnungen werden die Eigenschaften der Manganatschicht wesentlich beeinflusst. Insbesondere wird damit die Vorhersage und erste Untersuchung von Millis bestätigt. Er fand, dass die Empfindlichkeit der magnetischen Übergangstemperatur von einer biaxialen Dehnung der Schichten außergewöhnlich hoch ist und auf einen wichtigen physikalischen Effekt im Manganatsystem hindeutet, der mit der Jahn-Teller-Kopplung zusammenhängt [Millis 1998].

Die Dehnungsempfindlichkeit des Widerstandes von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ist bei Raumtemperatur sehr hoch und vergleichbar mit der von Dehnungssensoren aus speziell dotierten Si-Halbleitermaterialien. In $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ haben kooperative Phänomene wie die lang-

reichweitige Ausrichtung der Atomorbitale im Kristall noch vergleichsweise wenig Einfluss. Größere Effekte, allerdings bei Temperaturen deutlich unter Raumtemperatur sind in Ca- oder Seltenerd-haltigen Manganaten zu erwarten [Millis 1998b, Calderon 2003], was auch ein erstes Experiment mit $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ in dieser Arbeit zeigt.

Multiferroische Feldeffekt-Transistor-Strukturen mit Manganatkanälen können z.B. für komplett-oxidische, nichtflüchtige Speicherelemente mit wahlfreiem Zugriff (RAM) eingesetzt werden. Es können remanente Widerstandszustände eingestellt werden, um Datenbits zu speichern. Zusätzlich zum Feldeffekt muss bei piezoelektrischen Gates ein Effekt durch Dehnungen des Kanals berücksichtigt werden.

Die Verwendung von $(0,72 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,28 \text{ PbTiO}_3 (001))$ als piezoelektrisches Einkristallsubstrat für das Wachstum magnetischer Dünnschichten weist gegenüber bisher verwendeten Materialien (BaTiO_3) wesentlich verbesserte Eigenschaften auf. Erst durch seine Nutzung können die Vorteile des Konzepts der magnetischen Schicht auf einem piezoelektrischen Substrat ausgeschöpft werden. Durch einen Gitterparameter von $4,02 \text{ \AA}$, ähnlich dem von üblicherweise für die epitaktische Schichtabscheidung genutzten Substratmaterialien (z.B. SrTiO_3 , LaAlO_3), bieten sich an einer Reihe von Systemen vielversprechende Untersuchungen dehnungsinduzierter Eigenschaften an. So sollten eine Reihe von weiteren Manganaten und auch Kupratsupraleitern epitaktisch auf PMN-PT abgeschieden werden können. Für den Supraleiter bietet sich dabei folgende, für die technische Anwendung interessante Möglichkeit des *supraleitenden Schalters*: Gelingt es, die Sprungtemperatur durch mechanische Dehnungen unter oder über die Arbeitstemperatur zu verschieben, so kann die Supraleitung an- bzw. ausgeschaltet werden. Die starke Abhängigkeit der Sprungtemperatur von biaxialen Dehnungen wurde z.B. in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ bereits gefunden [Locquet 1998, Zhou 1999, Bozovic 2002].

Literaturverzeichnis

- [Ahn 2003] C. H. Ahn, J.-M. Triscone und J. Mannhart *Electric field effect in correlated oxide systems* Nature **424** 1015-1018 (2003).
- [Ahn 2004] K. H. Ahn, T. Lookman und A. R. Bishop *Strain-induced metal-insulator phase coexistence in perovskite manganites* Nature **428** 401 (2004).
- [Aizu 1969] K. Aizu *Possible Species of “Ferroelastic” Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals* Journal of the Physical Society of Japan **27** 387-396 (1969).
- [Aizu 1970] K. Aizu *Determination of the State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastics* Journal of the Physical Society of Japan **28** 706-716 (1970).
- [Aizu 1970b] K. Aizu *Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals* Physical Review B **2** 754-772 (1970).
- [Anderson 1955] P. W. Anderson und H. Hasegawa *Considerations on Double Exchange* Physical Review **100** 675-681 (1955).
- [Angeloni 2004] M. Angeloni, G. Balestrino, N. G. Boggio, P. G. Medaglia, P. Orgiani und A. Tebano *Suppression of the metal-insulator transition temperature in thin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films* Journal of Applied Physics **96** 6387 (2004).
- [Aoki 1996] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata und A. Nishimura *Electrode Dependences of Switching Endurance Properties of Lead-Zirconate-Titanate Thin-Film Capacitors* Japanese Journal of Applied Physics **35** 2210-2215 (1996).
- [Ascher 1966] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid und H. Stössel *Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$* Journal of Applied Physics **37** 1404-1405 (1966).
- [Auciello 1988] O. Auciello, S. Athavale, O. E. Hankins, M. Sito, A. F. Schreiner und N. Biunno *Spectroscopic analysis of electronically excited species in XeCl excimer laser-induced plasmas from the ablated high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* Applied Physics Letters **53** 72-74 (1988).
- [Beyreuther 2006] E. Beyreuther, S. Grafström, L. M. Eng, C. Thiele und K. Dörr *XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content* Physical Review B **73** 155425 (2006).

- [Bibes 2002] M. Bibes, M.-J. Casanove, L. Balcells, S. Valencia, B. Martinez, J.-C. Ousset und J. Fontcuberta *Magnetotransport properties of fully strained epitaxial thin films of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ on SrTiO_3* Applied Surface Science **188** 202-208 (2002).
- [Bozovic 2002] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov und I. Sveklo *Epitaxial Strain and Superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Thin Films* Physical Review Letters **89** 107001 (2002).
- [Calderon 2003] M. J. Calderon, A. J. Millis und K. H. Ahn *Strain selection of charge and orbital ordering patterns in half-doped manganites* Physical Review B **68** 100401(R) (2003).
- [Chang 2004] W. J. Chang, C. C. Hsieh, J. Y. Juang, K. H. Wu, T. M. Uen, C. H. Hsu, J.-Y. Lin und Y. S. Gou *Effects of compressive epitaxial strain on the magnetotransport properties of single-phase electron-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ films* Journal of Applied Physics **96** 4357-4361 (2004).
- [Chang 2005] W. J. Chang, J. Y. Tsai, H.-T. Jeng, J.-Y. Lin, Kenneth Y.-J. Zhang, H. L. Liu, J. M. Lee, J. M. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou und J. Y. Juang *Electronic structure and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$* Physical Review B **72** 132410 (2005).
- [Cillessen 1997] J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins und R. M. Wolf *Thickness dependence of the switching voltage in all-oxide ferroelectric thin-film capacitors prepared by pulsed laser deposition* Journal of Applied Physics **81** 2777-2783 (1997).
- [Coey 1999] J. M. D. Coey *Mixed-valence manganites* Advances in Physics **48** 167-293 (1999).
- [Dagotto 2001] E. Dagotto, T. Hotta und A. Moreo *Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation* Physics Reports **344** 1-153 (2001).
- [Dale 2003] D. Dale, A. Fleet, J. D. Brock und Y. Suzuki *Dynamically tuning properties of epitaxial colossal magnetoresistance thin films* Applied Physics Letters **82** 3725 (2003).
- [Dana 1991] S. S. Dana, K. F. Etzold und J. Clabes *Crystallization of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films* Journal of Applied Physics **69** 4398-4403 (1991).
- [Davis 2004] M. Davis, D. Damjanovic und N. Setter *Direct piezoelectric effect in relaxor-ferroelectric single crystals* Journal of Applied Physics **95** 5679-5684 (2004).
- [Dörr 2006] K. Dörr und C. Thiele *Multiferroic bilayers of manganites and titanates* Physica Status Solidi (b) **243** 21-28 (2006).
- [Dörr 2006b] K. Dörr *Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions* Journal of Physics D: Applied Physics **39** R125-R150 (2006).

- [Eng 2004] L. M. Eng, S. Grafström, C. Loppacher, X. M. Lu, F. Schlaphof, K. Franke, G. Suchaneck und G. Gerlach *Local Dielectric and Polarization Properties of Inner and Outer Interfaces in PZT Thin Films* Integrated Ferroelectrics **62** 13-21 (2004).
- [Fiebig 2005] M. Fiebig *Revival of the magnetoelectric effect* Journal of Physics D: Applied Physics **38** R1-R30 (2005).
- [Ganpule 2000] C. S. Ganpule, V. Nagarajan, H. Li, A. S. Ogale, D. E. Steinhauer, S. Aggarwal, E. Williams, R. Ramesh und P. De Wolf *Role of 90° domains in lead zirconate titanate thin films* Applied Physics Letters **77** 292-294 (2000).
- [Goldschmidt 1958] V. Goldschmidt *Geochemistry* Oxford University Press, Oxford (1958).
- [Goodenough 1955] J. B. Goodenough *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃* Physical Review **100** 564-573 (1955).
- [Grishin 1999] A. M. Grishin, S. I. Khartsev und P. Johnsson *Epitaxial ferroelectric/giant magnetoresistive heterostructures for magnetosensitive memory cell* Applied Physics Letters **74** 1015-1017 (1999).
- [Grupp 1997] D. E. Grupp und A. M. Goldman *Giant Piezoelectric Effect in Strontium Titanate at Cryogenic Temperatures* Science **276** 392-394 (1997).
- [Haeni 2004] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy und D. G. Schlom *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃* Nature **430** 758 (2004).
- [Han 2004] S. W. Han, J.-S. Kang, K. H. Kim, J. D. Lee, J. H. Kim, S. C. Wi, C. Mitra, P. Raychaudhuri, S. Wirth, K. J. Kim, B. S. Kim, J. I. Jeong, S. K. Kwon und B. I. Min *Photoemission and x-ray absorption spectroscopy study of electron-doped colossal magnetoresistive manganite La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ films* Physical Review B **69** 104406 (2004).
- [von Helmolt 1993] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films* Physical Review Letters **71** 2331 (1993).
- [Hill 2000] N. A. Hill *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* Journal of Physical Chemistry B **104** 6694-6709 (2000).
- [Holzapfel 1992] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer und G. Saemann-Ischenko *Off-axis laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-d} thin films* Applied Physics Letters **61** 3178-3180 (1992).

- [Hong 2003] X. Hong, A. Posadas, A. Lin und C. H. Ahn *Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* Physical Review B **68** 134415 (2003).
- [Husmann 1997] A. Husmann, D. A. Wesner, J. Schmidt, T. Klotzbücher, M. Merges und E. W. Kreutz *Pulsed laser deposition of crystalline PZT thin films* Surface and Coatings Technology **97** 420-425 (1997).
- [Jaffe 1965] H. Jaffe und D. A. Berlincourt *Piezoelectric Transducer Materials* Proceedings of the IEEE **53** 1372-1386 (1965).
- [Jonker 1950] G. H. Jonker und J. H. Van Santen *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure* Physica **16** 337-349 (1950).
- [Ju 1998] H. L. Ju und K. M. Krishnan *Evolution of strain-dependent transport properties in ultrathin $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ films* Journal of Applied Physics **83** 7073 (1998).
- [Kakimoto 2004] K. Kakimoto, H. Ohsato, H. Kakemoto und Y. Masuda *Stoichiometry and crystal orientation of YAG-PLD derived ferroelectric PZT thin film* Journal of the European Ceramic Society **24** 993-997 (2004).
- [Kanki 2003] T. Kanki, Y.-G. Park, H. Tanaka und T. Kawai *Electrical-field control of metal-insulator transition at room temperature in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ field-effect transistor* Applied Physics Letters **83** 4860 (2003).
- [Kanno 2003] I. Kanno, H. Kotera und K. Wasa *Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films* Sensors and Actuators A **107** 68-74 (2003).
- [Kanno 2003b] I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, T. Matsunaga, T. Kamada und R. Takayama *Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering* Journal of Applied Physics **93** 4091-4096 (2003).
- [Kiat 2002] J.-M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert und G. Calvarin *Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds* Physical Review B **65** 064106 (2002).
- [Kim 2003] S.-K. Kim, J.-W. Lee, S.-V. Shin, H. W. Song, C. H. Lee und K. No *Voltage control of a magnetization easy axis in piezoelectric/ferromagnetic hybrid films* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **267** 127-132 (2003).
- [Kimura 2003] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura *Magnetic control of ferroelectric polarization* Nature **426** 55 (2003).

- [Kiryukhin 1997] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka und Y. Tokura *An X-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite* Nature **386** 813 (1997).
- [Koo 1997] T. Y. Koo, S. H. Park, K.-B. Lee und Y. H. Jeong *Anisotropic strains and magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* Applied Physics Letters **71** 977-979 (1997).
- [Kozlenko 2004] D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko und V. I. Voronin *High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$* Journal of Physics: Condensed Matter **16** 6755-6762 (2004).
- [Krupanidhi 1992] S. B. Krupanidhi, H. Hu und V. Kumar *Multi-ion-beam reactive sputter deposition of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films* Journal of Applied Physics **71** 376-388 (1992).
- [Kuffer 2000] O. Kuffer, I. Maggio-Aprile, J.-M. Triscone, Ø. Fischer und Ch. Renner *Piezoelectric response of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films measured by scanning tunneling microscopy* Applied Physics Letters **77** 1701-1703 (2000).
- [Kundys 2004] B. Kundys und H. Szymczak *Magnetostriction in thin films of manganites and cobaltites* Physica Status Solidi A **201** 3247-3251 (2004).
- [Kundys 2004b] B. Kundys, Yu. Bukhantsev, S. Vasiliev, D. Kundys, M. Berkowski und V. P. Dyakonov *Three terminal capacitance technique for magnetostriction and thermal expansion measurements* Review of Scientific Instruments **75** 2192 (2004).
- [Kwon 1997] C. Kwon, M.C. Robson, K.-C. Kim, J.Y. Gu, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez und R. Ramesh *Stress-induced effects in epitaxial $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ films* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **172** 229-236 (1997).
- [Lee 1996] E. G. Lee, D. J. Wouters, G. Willems und H. E. Maes *Voltage shift and deformation in the hysteresis loop of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin film by defects* Applied Physics Letters **69** 1223-1225 (1996).
- [Lee 1998] J. Lee, C. H. Choi, B. H. Park, T. W. Noh und J. K. Lee *Built-in voltages and asymmetric polarization switching in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors* Applied Physics Letters **72** 3380-3382 (1998).
- [Lee 2000] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak und F. Tsui *Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO_3 substrate* Applied Physics Letters **77** 3547 (2000).

- [Lee 2005] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau und D. H. Lowndes *Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices* Nature **433** 395 (2005).
- [Lente 2004] M. H. Lente, A. L. Zanin, J. Vasiljevic, I. A. dos Santos, J. A. Eiras und D. Garcia *Temperature coefficient of piezoelectric constants in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ceramics* Materials Research **7** 369-372 (2004).
- [Levin 2006] A. A. Levin, D. C. Meyer, C. Thiele, P. Paufler *In-situ X-ray investigations of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -28% $PbTiO_3$ single-crystal plate under external electric field* Applied Physics A **84** 37-45 (2006).
- [Li 1999] Z. W. Li, J. Z. Jiang und A. H. Morrish *Magnetoresistance and phase composition of $La-Sn-Mn-O$ systems* Physical Review B **60** 10284-10290 (1999).
- [Li 2005] J. Li, I. Levin, J. Slutsker, V. Provenzano, P. K. Schenck, R. Ramesh, J. Ouyang und A. L. Roytburd *Self-assembled multiferroic nanostructures in the $CoFe_2O_4$ - $PbTiO_3$ system* Applied Physics Letters **87** 072909 (2005).
- [Lin 2004] J. -Y. Lin, W. J. Chang, J. Y. Juang, T. M. Wen, K. H. Wu, Y. S. Gou, J. M. Lee und J. M. Chen *Spectroscopic evidence of electron doping in $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **282** 237-239 (2004).
- [Locquet 1998] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo und G. Van Tendeloo *Doubling the critical temperature of $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ using epitaxial strain* Nature **394** 453 (1998).
- [Lottermoser 2004] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer und M. Fiebig *Magnetic phase control by an electric field* Nature **430** 541-544 (2004).
- [Lu 2000] Y. Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff und R. Gross *Magnetoresistance of coherently strained $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3/SrTiO_3$ superlattices* Physical Review B **62** 15806-15814 (2000).
- [Lu 2000b] C. J. Lu, Z. L. Wang, C. Kwon und Q. X. Jia *Microstructure of epitaxial $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films grown on $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$* Journal of Applied Physics **88** 4032-4043 (2000).
- [Lu 2002] X. M. Lu, F. Schlaphof, S. Grafström, C. Loppacher, L. M. Eng, G. Suchaneck und G. Gerlach *Scanning force microscopy investigation of the $Pb(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3/Pt$ interface* Applied Physics Letters **81** 3215-3217 (2002).

- [Maiwa 2003] H. Maiwa, S.-H. Kim und N. Ichinose *Temperature dependence of the electrical and electromechanical properties of lead zirconate titanate thin films* Applied Physics Letters **83** 4396-4398 (2003).
- [Mathews 1997] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan und J. Benedetto *Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures* Science **276** 238 (1997).
- [Maurice 2002] J. L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthelemy, A. Rocher, O. Durand, R. Lyonnet und J. P. Contour *Strain and magnetism in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ very thin films epitaxially grown on SrTiO_3* Applied Surface Science **188** 176-181 (2002).
- [Maurice 2003] J.-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthelemy, O. Durand, D. Imhoff, R. Lyonnet, A. Rocher und J.-P. Contour *Strain relaxation in the epitaxy of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ grown by pulsed-laser deposition on $\text{SrTiO}_3(001)$* Philosophical Magazine **83** 3201-3224 (2003).
- [Millis 1998] A. J. Millis, T. Darling und A. Migliori *Quantifying strain dependence in “colossal” magnetoresistance manganites* Journal of Applied Physics **83** 1588 (1998).
- [Millis 1998b] A. J. Millis *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites* Nature **392** 147 (1998).
- [Mitra 2001] C. Mitra, P. Raychaudhuri, G. Köbernik, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz und R. Pinto *p-n diode with hole- and electron-doped lanthanum manganites* Applied Physics Letters **79** 2408 (2001).
- [Mitra 2003] C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, P. M. Oppeneer und S. Wirth *Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ from Tunneling Magnetoresistance* Physical Review Letters **90** 017202 (2003).
- [Mitra 2003b] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S. I. Csiszar, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng *Direct observation of electron doping in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ using x-ray absorption spectroscopy* Physical Review B **67** 092404 (2003).
- [Mochizuki 1994] S. Mochizuki, T. Mihara und T. Ishida *High-Deposition-Rate Growth of Lead Titanate Zirconate Films by Reactive Electron-Beam Coevaporation* Japanese Journal of Applied Physics Part 1 **33** 5291-5293 (1994).
- [Nagaraj 1999] B. Nagaraj, S. Aggarwal, T. K. Song und R. Ramesh *Leakage current mechanisms in lead-based thin-film ferroelectric capacitors* Physical Review B **59** 16022-16027 (1999).

- [Nakamura 2005] M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, M. Izumi und K. Miyano *Phase control through anisotropic strain in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films* Applied Physics Letters **86** 182504 (2005).
- [Noheda 2002] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao und Z.-G. Ye *Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$* Physical Review B **66** 054104 1-10 (2002).
- [Noheda 2006] B. Noheda und D. E. Cox *Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions* Phase Transitions **79** 5-20 (2006).
- [Ogale 1996] S. B. Ogale, V. Talyanski, C. H. Chen, R. Ramesh, R. L. Greene und T. Venkatesan *Unusual electric field effects in $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$* Physical Review Letters **77** 1159-1162 (1996).
- [Ogimoto 2005] Y. Ogimoto, M. Nakamura, N. Takubo, H. Tamaru, M. Izumi und K. Miyano *Strain-induced crossover of the metal-insulator transition in perovskite manganites* Physical Review B **71** 060403R 1-4 (2005).
- [Ohtomo 2004] A. Ohtomo und H. Y. Hwang *A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface* Nature **427** 423 (2004).
- [Opik 1957] U. Opik und M. H. L. Price *Studies of the Jahn Teller effect 1. A survey of the static problem* Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **238** 425-447 (1957).
- [Pallecchi 2003] I. Pallecchi, L. Pellegrino, E. Bellingeri, A. S. Siri und D. Marré *Reversible shift of the transition temperature of manganites in planar field-effect devices patterned by atomic force microscope* Applied Physics Letters **83** 4435-4437 (2003).
- [Pallecchi 2004] I. Pallecchi, L. Pellegrino, E. Bellingeri, A. S. Siri und D. Marré *Field effect on planar devices made of epitaxial manganite perovskites* Journal of Applied Physics **95** 8079-8086 (2004).
- [Paranjape 2003] M. Paranjape, A. K. Raychaudhuri, N. D. Mathur und M. G. Blamire *Effect of strain on the electrical conduction in epitaxial films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* Physical Review B **67** 214415 1-6 (2003).
- [Park 1997] S.-E. Park und T. R. Shrout *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals* Journal of Applied Physics **82** 1804 (1997).
- [Park 2002] S.-E. Park und W. Hackenberger *High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues* Current Opinion in Solid State and Materials Science **6** 11 (2002).

- [Pollert 1982] E. Pollert, S. Krupicka und E. Kuzwiczova *Structural Study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ and $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ Perovskites* Journal of Physics and Chemistry of Solids **43** 1137-1145 (1982).
- [Radaelli 1997] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, J. D. Jorgensen und D. N. Argyriou *Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $A_{1-x}A'_xMnO_3$ ($x=0.25, 0.30$)* Physical Review B **56** 8265-8276 (1997).
- [Ranno 2002] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron und E. Favre-Nicolin *Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films* Applied Surface Science **188** 170-175 (2002).
- [Rao 1999] R. A. Rao, D. Lavric, T. K. Nath, C. B. Eom, L. Wu und F. Tsui *Effects of film thickness and lattice mismatch on strain states and magnetic properties of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ thin films* Journal of Applied Physics **85** 4794-4796 (1999).
- [Raychaudhuri 1999] P. Raychaudhuri, S. Mukherjee, A. K. Nigam, J. John, U. D. Vaisnav, P. Mandal und R. Pinto *Transport and magnetic properties of laser ablated $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ films on $LaAlO_3$* Journal of Applied Physics **86** 5718-5725 (1999).
- [Raychaudhuri 2003] P. Raychaudhuri, C. Mitra, P. D. A. Mann und S. Wirth *Phase diagram and Hall effect of the electron doped manganite $La_{1-x}Ce_xMnO_3$* Journal of Applied Physics **93** 8328-8330 (2003).
- [Roleofs 2002] A. Roleofs, N. A. Pertsev, R. Waser, F. Schlaphof, L. M. Eng, C. Ganpule, V. Nagarajan und R. Ramesh *Depolarizing-field-mediated 180° switching in ferroelectric thin films with 90° domains* Applied Physics Letters **80** 1424-1426 (2002).
- [Roytburd 2001] A. L. Roytburd, S. P. Alpay, L. A. Bendersky, V. Nagarajan und R. Ramesh *Three-domain architecture of stress-free epitaxial ferroelectric films* Journal of Applied Physics **89** 553-556 (2001).
- [Schiffer 1995] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao und S.-W. Cheong *Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* Physical Review Letters **75** 3336-3339 (1995).
- [Souza-Neto 2004] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin und L. Ranno *Local tetragonal distortion in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ strained thin films probed by x-ray absorption spectroscopy* Physical Review B **70** 174451 1-8 (2004).
- [Spaldin 2005] N. A. Spaldin und M. Fiebig *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics* Science **309** 391-392 (2005).

- [Suzuki 1997] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong und R. B. van Dover *The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films* Applied Physics Letters **71** 140-142 (1997).
- [Tabata 1997] H. Tabata und T. Kawai *Novel electronic properties on ferroelectric/ferromagnetic heterostructures* IEICE Transactions on Electronics E80-C **918** 918-923 (1997).
- [Tanaka 1999] H. Tanaka und T. Kawai *Static and dynamical strain control of ferromagnetism in $(La_{0.5}Sr_{0.5})CoO_3/(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ artificial lattices* Physical Review B **60** 14163-14171 (1999).
- [Terai 2004] K. Terai, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma und M. Kawasaki *Magnetic Properties of Strain-Controlled $SrRuO_3$ Thin Films* Japanese Journal of Applied Physics **43** L227 (2004).
- [Thiele 2005] C. Thiele, K. Dörr, L. Schultz, E. Beyreuther und W.-M. Lin *Piezoelectrically induced resistance modulations in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / Pb(Zr,Ti)O_3$ field effect devices* Applied Physics Letters **87** 162512 (2005).
- [Thiele 2005b] C. Thiele, K. Dörr und L. Schultz *Piezokeramisches Bauelement mit magnetischer Schicht* beim Deutschen Patentamt 2005 zum Patent angemeldet, internationale Patentanmeldung (PCT).
- [Thiele 2005c] C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, D. C. Meyer, A. A. Levin, P. Paufler und L. Schultz *Voltage-controlled epitaxial strain in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (001) films* Applied Physics Letters **87** 262502 (2005).
- [Thiele 2006] C. Thiele, K. Dörr, W.-M. Lin, K.-H. Müller und L. Schultz *Multi-ferroic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / Pb(Zr,Ti)O_3$ bilayers for electrical field-induced resistance modulations* Sensors and Actuators A: Physical **129** 180-183 (2006).
- [Thiele 2006b] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel und L. Schultz *Influence of strain on magnetization and magnetoelectric effect in $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3 / PMN-PT(001)$ ($A = Sr; Ca$)* Physical Review B (angenommen, cond-mat/0609760).
- [Tokura 1996] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo und M. Kasai *Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides* Journal of Applied Physics **79** 5288-5291 (1996).
- [Tokura 1999] Y. Tokura und Y. Tomioka *Colossal magnetoresistive manganites* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** 1-23 (1999).

- [Tyrell 1996] G. C. Tyrell, T. H. York, L. G. Coccia und I. W. Boyd *Kinetic energy distribution of ions ejected during laser ablation of lead zirconate titanate and their correlation to deposition of ferroelectric thin films* Applied Surface Science **96-98** 769-774 (1996).
- [Urushibara 1995] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und Y. Tokura *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* Physical Review B **51** 14103 (1995).
- [Van Santen 1950] J. H. Van Santen und G. H. Jonker *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure* Physica **16** 599-600 (1950).
- [Vengalis 2000] B. Vengalis, A. Maneikis, F. Anisimovas, R. Butkute, L. Dapkus und A. Kindurys *Effect of strains on electrical and optical properties of thin $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211** 35-40 (2000).
- [Vidyardhi 2006] V. S. Vidyarthi *Persönliche Mitteilung* (2006).
- [Volger 1954] J. Volger *Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure* Physica **20** 49-66 (1954).
- [Walter 1999] T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, B. Holzapfel, D. Eckert, M. Wolf, D. Schläfer, R. Grötzschel und L. Schultz *Low-field magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with gradually changed texture* Applied Physics Letters **74** 2218-2220 (1999).
- [Walter 2000] T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, D. Eckert, K. Nenkov, M. Hecker, M. Lehmann und L. Schultz *Magnetic and electrical properties of coherently grown low-strain $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **222** 175-181 (2000).
- [Walter 2004] T. Walter *Struktur und Magnetotransport laserdeponierter Lanthanmanganat Dünnschichtsysteme* Dissertation, Technische Universität Dresden (2004).
- [Wang 2000] Z.-J. Wang, K. Kikuchi und R. Maeda *Effect of Pb Content in Target on Electrical Properties of Laser Ablation Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films* Japanese Journal of Applied Physics **39** 5413-5417 (2000).
- [Wiedenhorst 1999] B. Wiedenhorst, C. Höfener, Yafeng Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag und W. Mader *Strain effects and microstructure of epitaxial manganite thin films and heterostructures* Applied Physics Letters **74** 3636 (1999).
- [Wu 2001] T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan und A. J. Millis *Electroresistance and electronic phase separation in mixed-valent manganites* Physical Review Letters **86** 5998 (2001).

- [Wu 2004] W. Wu, K. H. Hong und C. L. Choy *Interface-oxygen-loss-controlled voltage offsets in epitaxial $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin-film capacitors with $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ electrodes* Applied Physics Letters **85** 5013-5015 (2004).
- [Xiong 2005] Y. M. Xiong, G. Y. Wang, X. G. Luo, C. H. Wang, X. H. Chen, X. Chen und C. L. Chen *Magnetotransport properties in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.33, 0.5$) thin films deposited on different substrates* Journal of Applied Physics **97** 083909 1-11 (2005).
- [Xu 2003] G. Xu, D. Viehland, J. F. Li, P. M. Gehring und G. Shirane *Evidence of decoupled lattice distortion and ferroelectric polarization in the relaxor system PMN-xPT* Physical Review B **68** 212410 (2003).
- [Zener 1951] C. Zener *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals* Physical Review **81** 440-444 (1951).
- [Zener 1951b] C. Zener *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure* Physical Review **82** 403-405 (1951).
- [Zhang 1994] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim und L. E. Cross *Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics* Journal of Applied Physics **75** 454-459 (1994).
- [Zhang 2003] P.X. Zhang, H. Zhang, L.M. Cha und H.-U. Habermeier *Tailoring the physical properties of manganite thin films by tuning the epitaxial strain* Physica B **327** 257-261 (2003).
- [Zhao 2004] T. Zhao, S. B. Ogale, S. R. Shinde und R. Ramesh *Colossal magnetoresistive manganite-based ferroelectric field-effect transistor on Si* Applied Physics Letters **84** 750 (2004).
- [Zheng 2004] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd und R. Ramesh *Multiferroic $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ nanostructures* Science **303** 661 (2004).
- [Zhou 1999] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, H. Sato und M. Naito *Optimal superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* Physical Review **B** 59 3827-3830 (1999).
- [Zhu 2005] T. J. Zhu, L. Lu und M. O. Lai *Pulsed laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films and multilayered heterostructures* Applied Physics A **81** 701-714 (2005).

Publikationsliste

- [1] V. Born, J. Hoffmann, S. Sievers, Ch. Thiele, K. Guth, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss *The visualization of current-limiting defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on ion-beam assisted deposition buffer layers of yttrium-stabilized ZrO_2 and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$* Superconductor Science and Technology **17** 1335 (2004).
- [2] C. Thiele, K. Dörr, E. Beyreuther, W.-M. Lin und L. Schultz *Piezoelectrically induced resistance modulations in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ field effect devices* Applied Physics Letters **87** 162512 (2005).
- [3] C. Thiele, K. Dörr und L. Schultz *Piezokeramisches Bauelement mit magnetischer Schicht* beim Deutschen Patentamt 2005 zum Patent angemeldet, internationale Patentanmeldung (PCT).
- [4] C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, D. C. Meyer, A. A. Levin, P. Paufler und L. Schultz *Voltage-controlled epitaxial strain in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (001) films* Applied Physics Letters **87** 262502 (2005).
- [5] K. Dörr, C. Thiele, K. Nenkov, O. Bilani, D. C. Meyer, A. A. Levin, J. Rödel und L. Schultz *Piezoelectric control of epitaxial strain in thin films* IFW Annual Report Highlights 16-18 (2005).
- [6] E. Beyreuther, S. Grafström, C. Thiele, K. Dörr und L. M. Eng *Surface Photovoltage Spectroscopy for the Investigation of Perovskite Oxide Interfaces* Ferroelectric Thin Films XIII, Materials Research Society Symposium Proceedings **902E** 0902-T07-05 (2005).
- [7] K. Dörr und C. Thiele *Multiferroic bilayers of manganites and titanates* Physica Status Solidi (b) **243** 21-28 (2006).
- [8] E. Beyreuther, S. Grafström, L. M. Eng, C. Thiele und K. Dörr *XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content* Physical Review B **73** 155425 (2006).
- [9] C. Thiele, K. Dörr, W.-M. Lin, K.-H. Müller und L. Schultz *Multi-ferroic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ bilayers for electrical field-induced resistance modulations* Sensors and Actuators A: Physical **129** 180-183 (2006).
- [10] A. A. Levin, D. C. Meyer, C. Thiele und P. Paufler *In-situ X-ray investigations of $\text{PbMg}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -28% PbTiO_3 single-crystal plate under external electric field* Applied Physics A **84** 37-45 (2006).

-
- [11] V. S. Vidyarthi, W.-M. Lin, G. Suchaneck, G. Gerlach, C. Thiele und V. Hoffmann *Plasma emission controlled multi-target reactive sputtering for in-situ crystallized Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on 6" Si-wafers* Thin Solid Films (im Druck).
 - [12] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel und L. Schultz *Influence of strain on magnetization and magnetoelectric effect in La_{0.7}A_{0.3}MnO₃ / PMN-PT(001) (A = Sr; Ca)* Physical Review B (angenommen, cond-mat/0609760).
 - [13] K. Dörr, C. Thiele, O. Bilani, A. Herklotz und L. Schultz *Dynamic Strain in Magnetic Films on Piezoelectric Crystals* Journal of Magnetism and Magnetic Materials (eingereicht).
 - [14] K. Dörr, C. Thiele, J.-W. Kim, O. Bilani, K. Nenkov und L. Schultz *Approaches towards ferroelectric control of thin film magnetism* Philosophical Magazine Letters (eingereicht).

Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit und für die gute Arbeitsatmosphäre im IFW möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken.

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater Prof. Ludwig Schultz danken, der mir die Arbeit am IFW ermöglichte, immer ein offenes Ohr hatte und mich stets förderte.

Dr. Kathrin Dörr gebührt ebenso ganz besonderer Dank für die unmittelbare Betreuung meiner Arbeit und die vielen lehrreichen Stunden der Diskussion!

Außerdem bedanke ich mich bei meiner Arbeitsgruppe für das gute Zusammenwirken: Ramesh Babu Gangineni, Jong-Woo Kim, Dr. Nadezda Kozlova und Orkidia Bilani. Nicht unerwähnt bleiben darf Andreas Herklotz, der als studentische Hilfskraft eine unermüdliche Hilfe bei vielen Messungen war.

Dr. Konstantin Nenkov gebührt Dank für die Unterstützung bei der magnetischen Messtechnik und Dr. Sebastian Fähler für die Unterstützung im Laserlabor.

Ein großes Dankeschön an Dr. Bernhard Holzapfels „Kaffeeraumrunde“, in der so manche gute Idee ihren Anfang fand!

Ich bedanke mich auch bei den ganzen anderen netten Leuten, die immer für Mensa, Cafeteria, Grillen auf den Elbwiesen, Striezelmarkt oder für einen Streifzug durch die nächtliche Neustadt zu haben waren: Jörg Buschbeck, Sybille Flohrer, Dr. Jens Hänisch, Karin Leister, Irina Mazilu, Andreas Neudert, Tim Niemeier, Mihaela Rada, Nils Scheerbaum, Tom Thersleff, Dr. Martin Weisheit, Tom Woodcock und Szilvia Vock.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt großer Dank, weil sie meine Arbeit in der Forschergruppe 520 finanziell unterstützte. Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich besonders bedanken bei Prof. Lukas Eng, Elke Beyreuther, Dr. Gunnar Suchanek, Prof. Dirk Meyer, Dr. Alexander Levin, Dr. Wen-Mei Lin und Vinay Vidyarthi.

Für die Durchführung von Messungen für diese Arbeit danke ich außerdem Dr. Frank Schlaphof, Oliver Mieth, Dr. Steffen Oswald und Uwe Keitel.

Schließlich bedanke ich mich bei Prof. Manfred Fiebig und Prof. Lukas Eng für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.